

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Modificación electroquímica de superconductores de alta temperatura

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Irene Herrero Ansorregui

DIRECTORES

Emilio Morán Miguélez
Miguel Ángel Alario y Franco

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

Modificación electroquímica de superconductores de alta temperatura

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Irene Herrero Ansorregui

Directores

Emilio Morán Miguélez

Miguel Ángel Alario y Franco

Madrid, 2019



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Irene Herrero Ansorregui,
estudiante en el Programa de Doctorado Química Avanzada,
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

Modificación electroquímica de superconductores de alta temperatura

y dirigida por: Emilio Morán Miguélez y Miguel Ángel Alario y Franco

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 18 de septiembre de 2019

Fdo.: IRENE HERRERO ANSORREGUI

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

*[...] e non se decatan de que
o verdadeiro heroísmo consiste
en trocar os anseios en realidades,
as ideas en feitos.*

Castelao

Agradecimientos

Cuando empecé esta “aventura” que es la tesis, siempre soñaba con el momento en que estuviera escribiendo estas líneas. Parece increíble que, tras el gran esfuerzo depositado en sacar este trabajo adelante, me encuentre en esta situación.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Red Eléctrica de España S.A.U. por la confianza que ha depositado en nuestro proyecto, gracias a la cual he podido realizar mi tesis doctoral. También a la Comunidad de Madrid por los proyectos MATERYENER-2 y 3 y a la Fundación Ramón Areces por el proyecto “Materiales Superconductores de (Muy) Alta Temperatura Crítica”.

En segundo lugar, gracias a mis directores, Emilio y Miguel. Ha sido un verdadero placer trabajar a su lado desde el año 2011. El optimismo, la ilusión, el cariño y los amplios conocimientos de Emilio me han empujado y dibujado una sonrisa en los momentos más difíciles. La mente privilegiada, la experiencia, el ánimo y la gran disposición de Miguel siempre arrojaban luz a todos esos experimentos “fallidos” que nos han acompañado durante estos años. De nuevo, y de todo corazón, gracias.

A todo el personal técnico de la UCM que me han ayudado hasta cuando les he “achuchado” para que midieran una muestra “muy urgente”: José Manuel Gallardo (por su gran labor en el grupo y sus valiosos consejos), Julio Romero, Julián Velázquez, Emilio Matesanz, Ignacio Carabias, Ana Vicente (gracias por las horas frente al 6400 para que aprendiera a manejarme sola) y Ángel Mazario (el 6335 se convirtió en un potente aliado).

También quiero agradecer su trabajo a todas las personas que han colaborado científicamente en este trabajo. A José Manuel Pingarrón y a Araceli González del Departamento de Química Analítica, por iniciarme en el mundo de la electroquímica y dedicarme todo el tiempo que fue necesario. A Julián Morales y Álvaro Caballero por su gran acogida en la Universidad de Córdoba y su enseñanza acerca del potenciómetro ARBIN. A Agustín González Elipe del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, por ayudarnos con las primeras medidas de XPS que empezaron a iluminar el camino de esta tesis. A Óscar Fabelo del ILL, por su paciencia y su tiempo guiándome en los refinamientos Rietveld. A todo el grupo de Spline, en especial a Juan Rubio, quien ha aportado muchos granos de arena con las decenas de medidas de XPS que le pedí, gracias.

A los miembros del Departamento de Química Inorgánica (Mati, José Antonio, Merche, Santi, Aurea, Ana Edilia, José Luis Priego...) por su trato amable y su buena disposición. A los “seniors” de mi grupo de investigación (Preparación, Caracterización y Propiedades de Sólidos No Moleculares) que siempre me han dado un buen consejo cuando lo he necesitado y me han enseñado tanto durante estos años: María José, Regino, Susana, David, Elizabeth, Verónica, Esther, Carlos y Khalid. Me gustaría hacer una mención especial a Jesús Prado, que acaba de conseguir recientemente una plaza en el Departamento y en el Grupo. De su mano entré en el mundo de la investigación y no puedo sino agradecerle la confianza y el cariño que siempre me ha transmitido.

Imposible olvidarse de todas las personas que pasaron por el grupo y a los que, espero, contagié mi ilusión y traté de ayudar en todo lo que necesitaran: Sourav Marik, Sourav Laha, Iván, Manar, Julien, Elena Alfonso, Chel (y su “holi bebé”), Rebecca (mi amiga estadounidense) Pablo (que “disfruta las cosas buenas que tiene la vida”), Antonio (“el Toni”), Julian e Imène. Y, por supuesto, de las personas que he conocido en Congresos y Cursos: Juanma, Jon (secuestrando peluches desde 2015), Itziar...

Al grupo de Altas Presiones de Química-Física con el que he compartido muchísimos momentos y siempre me han acogido como una más: Valen, Merce, Merche, Óscar, Miriam, Isa, Anabel y Luis. Querría mencionar de un modo especial a Javi, quien con el paso del tiempo se ha convertido en una persona imprescindible (acompañado de Rocío y Dani, por supuesto). Gracias por cada abrazo, cada sonrisa, cada apoyo y cada palabra de ánimo. Siempre dispuesto a ayudar con lo que sea y cuándo sea. Qué regalo me llevo de este período de mi vida con él...

Un GRACIAS con mayúsculas a la parte “junior” de mi grupo de investigación, esa pequeña familia. Con ellos he compartido alegrías, risas, fiestas y, hay que admitirlo, también llantos. Dani Muñoz y su humor peculiar que al principio tanto me desconcertaba y más tarde acabé echando de menos. Rebeca y Elena Solana, las “doctorandas” de la planta de abajo, siempre tan trabajadoras, pero con un lado alocado. Maider, una vasca de armas tomar siempre cómplice. Elena Mesa, a la que tengo muchísimo que agradecer por todo el tiempo que me ha dedicado a mí y a todo el grupo, una amiga que siempre tiene las palabras adecuadas. Álvaro, un extremeño de pura cepa amante del queso (“pa los ratones”) y del “cancaneo”. Dani Arenas, el “president”, con quien me he reído hasta reventar y al que no le gusta nada el marujeo. Sanju, quien regresó al grupo cuando más lo necesitábamos, un amigo fiel. Rafa, mi compañero de Máster (aún debemos una tutoría), el sintetizador de espinelas, el creador de la teoría cromática (“negro conductor, blanco aislante, azul cobalto y verde mal”), mi gran amigo. Sin él, estos años nunca hubieran sido lo mismo (¡y los que nos quedan!). A Xabi, el vasco navarro “FPU 230.ZQD.0”. Una persona maravillosa que me ha ayudado demasiado, en lo científico y en lo personal. Gracias por todos los momentos (hasta en los aviones), por todas las conversaciones, por todo el cariño. Sara, mi compañera de alegrías y de desdichas, mi apoyo, mi pequeña-gran loca hiperactiva. Todo empezó con “tengo un pájaro” y hasta dónde hemos llegado. Gracias por ser tú.

Agradecer también a las personas con quien empecé la aventura de la química en 2008, mis compañeros de carrera: Julio, Julia, Rubén, Paloma, Andrea, Yinay... En especial a mi amigo Alberto (“no te vaías”), un compañero fiel con el que he compartido y comparto el camino de la vida.

Gracias a mis amigos que siempre me han escuchado pacientemente hablar de la tesis y desahogarme sin entender nada. Divinos (Óscar, Alicia, Nuria, Javi, David, Amanda, Ana, Alberto...), gracias por todo lo que me habéis enseñado y lo que hemos vivido juntos. Galeguiños (Araceli, Pauly, Dopí...), grazas polo voso apoio e amizade por moitos anos, “¡dalle que vamos!”. Compañeros de buceo en general y a mis instructores Emma y Kike en particular, gracias por enseñarme la Tierra sumergida y por entender cada ocasión en la que no he podido estar presente todo lo que me hubiera gustado. Elvira y Carlos, gracias por ser unos vecinitos tan comprensivos con los doctores agobiados. Gracias a la familia Trujillana que me han acogido como a una más desde el día en que les conocí. Gracias Ángel por tu cercanía, tus consejos y tu música inspiradora.

A la familia Anzorregui, sin ellos no estaría hoy aquí ni sería quien soy. A mi tío Alejandro y a mis primos que tanto cariño me dan, cada uno a su modo. A mi tía Almu (mi “nanana”) de la cual soy un calco y a mucha honra. Gracias por ser tan buena persona y haberme ayudado siempre tanto. A mi madre, mi ejemplo en la vida, que me lo ha dado todo sin esperar jamás nada a cambio. Gracias por todo lo que me enseñas cada día, lo que me ayudas y lo que te preocupas por mí. Gracias por interesarte por la ciencia (a pesar de tu condición kantiana), hasta el punto de buscar en Google y añadir a tu Prontuario lo que es “ese tal ibacuo”. Por último, gracias, sobre todo, a mi abuelo, que sabía, el día que nos despedimos para siempre, que me dejaba en buenas manos con todo lo que me había enseñado sobre la vida (“como sé que te gusta el arroz con leche, por debajo de la puerta tienes un ladrillo”).

Para acabar, quiero dar las gracias a la persona con la que comparto mi vida y a la que conocí en medio de esta aventura científica. Adri, gracias por estar siempre a mi lado (incluso mientras escribo esto sin que me veas), en las buenas y en las malas. Gracias por tu ayuda en este proceso, sin la cual seguro que no estaría hoy aquí. Gracias por ser cariñoso, comprensivo, divertido, serio cuando hace falta, inquieto, amante del conocimiento, buena persona y un friki de la quifi (“¡gilí!”). Juntos, conseguiremos grandes cosas, de eso estoy segura.

Quien a buen árbol se arrima... cuchillo de palo.

Índice

Resumen	1
Abstract	5
Capítulo I. Introducción.....	9
I.1. Cupratos superconductores: estado actual del tema	11
I.1.1. Aspectos generales sobre la superconductividad.....	11
I.1.2. Cupratos superconductores: estado de la cuestión	15
I.1.3. Aplicaciones de los materiales superconductores	19
I.2. Modificación del contenido de oxígeno en cupratos superconductores y su influencia en la T_c	21
I.2.1. Oxidación en disolución	23
I.2.2. Oxidación en corriente de oxígeno a presión ambiente.....	23
I.2.3. Oxidación en corriente de oxígeno a presión moderada	23
I.2.4. Oxidación mediante la descomposición de un agente oxidante a alta presión	24
I.2.5. Oxidación electroquímica	24
I.3. Electroquímica de sólidos	25
I.3.1. El papel de la subred aniónica	25
I.4. Motivación y objetivos de esta Tesis	26
Capítulo II. Técnicas experimentales	29
II.1. Síntesis a través del método cerámico y sinterización	31
II.1. Difracción de Rayos X	31
II.2. Difracción de neutrones.....	33
II.3. Microscopía electrónica de barrido.....	33
II.4. Microanálisis por dispersión de energías de Rayos X.....	34
II.5. Análisis volumétrico: yodometría.....	35
II.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X.....	36
II.7. Medidas de resistencia eléctrica	37
II.8. Medidas de susceptibilidad magnética.....	38
II.9. Técnicas electroquímicas	39
II.9.1. Celdas electroquímicas: componentes y parámetros a tener en cuenta	39
II.9.2. Ciclovoltamperometrías: ¿qué información aportan?	43
II.9.3. Cronoamperometría, el modo de oxidar materiales por la vía electroquímica.....	46
II.9.4. Aspectos técnicos.....	47
Capítulo III. Punto de partida: modificación electroquímica del La_2CuO_4.....	49
III.1. Síntesis y sinterización	56
III.2. Evaluación de la estabilidad en el electrolito.....	58

III.3. Estudio por ciclovoltamperometría	59
III.4. Oxidación electroquímica	63
III.5. Reducción electroquímica	79
III.6. Discusión de los resultados	87
Capítulo IV. Modificación electroquímica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	93
IV.1. Síntesis y sinterización	97
IV.2. Evaluación de la estabilidad en el electrolito	102
IV.3. Estudio por ciclovoltamperometría	103
IV.4. Oxidación electroquímica	107
IV.5. Reducción electroquímica	118
IV.6. Discusión de los resultados	127
Capítulo V. Modificación electroquímica del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$	133
V.1. Síntesis y sinterización.....	137
V.2. Evaluación de la estabilidad en el electrolito.....	145
V.3. Estudio por ciclovoltamperometría.....	146
V.4. Oxidación electroquímica	152
V.6. Reducción electroquímica.....	163
V.7. Discusión de los resultados	167
Capítulo VI. Conclusiones	173
VI.1. Modificación electroquímica del La_2CuO_4 : aspectos a destacar.....	174
VI.2. Modificación electroquímica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: aspectos a destacar	175
VI.3. Modificación electroquímica del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$: aspectos a destacar...	176
Bibliografía.....	179
Anexo I: Refinamientos <i>Rietveld</i> del La_2CuO_4	195
Anexo II: Refinamientos <i>Rietveld</i> del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.....	209
Anexo III. Ajuste de los espectros de XPS del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.....	223
Anexo IV. Medidas de susceptibilidad magnética del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.....	229
Anexo V. Refinamientos <i>Rietveld</i> del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$.....	235

Resumen

Los materiales superconductores, en general, y los cupratos superconductores, en particular, han despertado desde su descubrimiento un gran interés en la comunidad científica. La gran versatilidad de los cupratos así como sus peculiaridades estructurales han protagonizado, y continúan haciéndolo, un gran número de líneas y trabajos de investigación en diversas áreas.

La oxidación de los cupratos se lleva a cabo con el objetivo de alcanzar el estado superconductor a través del dopado de la estructura con huecos. De este modo, se genera la especie Cu^{3+} en los planos superconductores, causante de los fonones que permiten la asociación de los pares de Cooper. Al insertar oxígeno en la estructura, el parámetro c de la celda se acorta, generando la disminución de la distancia $\text{Cu-O}_{\text{apical}}$. Como consecuencia, el ángulo de pando se pliega y aumenta la distancia entre planos superconductores. Como cabe esperar, gran parte de las investigaciones acerca de cupratos superconductores se centran en la optimización y búsqueda de procesos de oxidación que mejoren las propiedades de estos materiales.

A lo largo de esta Tesis se va presentar el estudio de diversos cupratos mediante oxidación/reducción electroquímica. Este método de oxidación tan solo aparece en la bibliografía aplicado al La_2CuO_4 . Es por tanto una parcela prácticamente sin estudiar en el campo de los cupratos superconductores. La información obtenida a lo largo de todo este trabajo experimental se resume a continuación:

La ciclovoltamperometría como técnica de caracterización

En el caso de los tres materiales estudiados (La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ y $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$) esta técnica electroquímica ha permitido obtener información muy relevante acerca de los procesos *redox* que tienen lugar en estos compuestos con el paso de la corriente. De este modo ha sido posible conseguir los potenciales de oxidación del cobre y del molibdeno (en el caso del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$) en las diversas especies catiónicas posibles.

Esta caracterización permite elegir el potencial óptimo para la oxidación del material, seleccionando qué estado de oxidación del cobre o del molibdeno se desea obtener. De este modo, se ha logrado generar las especies Cu^{3+} y Mo^{6+} , directamente relacionadas con las propiedades superconductoras de los materiales estudiados.

En el caso de la reducción de los materiales para desinsertar oxígeno, los potenciales hallados mediante la ciclovoltamperometría (CV) son también de gran relevancia para detener el proceso en las especies catiónicas deseadas. Así, para el La_2CuO_4 y el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ se han conseguido situaciones intermedias entre el estado de dopado superconductor y el que no lo es, obteniendo fases con T_c , contenido en oxígeno y estados de oxidación intermedios. Las fases más reducidas se han encontrado para los tres materiales, desapareciendo el Cu^{3+} por completo.

La cronoamperometría como técnica de oxidación/reducción

Para oxidar o reducir los materiales es necesario aplicar un potencial concreto durante un período de tiempo, recogiendo la señal amperométrica correspondiente, que, representada frente al tiempo, sigue lo descrito por la ecuación de Cottrell.

A lo largo de este trabajo se han estudiado sistemáticamente diferentes condiciones experimentales: el electrolito empleado, el potencial aplicado y el tiempo. Se han utilizado dos electrolitos generadores de oxígeno. Por un lado, un electrolito acuoso básico (KOH 1M) que ha permitido oxidar al La_2CuO_4 y al $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$. Por otro lado, un electrolito orgánico no tóxico (DMSO) con el que se ha logrado oxidar al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. En lo referente a la selección del potencial óptimo de oxidación, se han barrido voltajes situados entre el pico de oxidación de la CV de la especie catiónica que se desea obtener, y la barrera de potencial del electrolito. En cuanto al tiempo aplicado, se han utilizado tiempos desde 12 h hasta 30 días.

Esta vía de oxidación presenta una serie de ventajas frente a los métodos clásicos: ocurre a temperatura y presión ambiente, requiere, por tanto, un menor gasto energético, permite controlar en detalle el proceso de oxidación y genera una menor catidad de residuos.

El mecanismo de oxidación

En función del electrolito empleado, el mecanismo por el cual se oxidan los cupratos es diferente. Para el KOH ya existía una hipótesis expuesta en la bibliografía, en la cual, la oxidación ocurre por la adsorción de las especies OH^- en la superficie del material, que reaccionan eliminando agua y generando la especie O^- , que se inserta en la estructura y se recombina entre sí, dando lugar a la especie peróxido (O_2^{2-}), electrónicamente equivalente a la citada O^- . En este trabajo se ha corroborado esta hipótesis gracias al estudio por XPS del O 1s, que muestra, en las fases oxidadas, bandas energéticas asignables únicamente al peróxido. En el caso del electrolito orgánico DMSO, este mecanismo no ocurre, sino que el electrolito genera directamente la especie óxido a costa de su reducción a DMS. De este modo, los espectros XPS del O 1s solo muestran una señal, asignable al anión O^{2-} .

Los resultados del proceso de oxidación

Los materiales obtenidos tras la oxidación electroquímica se han caracterizado mediante diversas técnicas que han permitido conocer en detalle su estructura, composición, estados de oxidación, propiedades eléctricas y comportamiento magnético.

En el caso del La_2CuO_4 , se ha hallado una fase superconductora a la temperatura esperada (44K) con una elevada fracción superconductora y un contenido en oxígeno de 4.08. La estructura de la fase oxidada difiere de la de partida en el grupo espacial, y ha sido definida en detalle. Los espectros XPS, en acuerdo con las yodometrías, muestran la transición de los estados de oxidación del cobre desde Cu^{1+} y Cu^{2+} en las fases no superconductoras, hasta Cu^{2+} y Cu^{3+} en las que sí lo son, pasando por un estado intermedio con una $T_c \approx 30$ K donde coexisten las tres especies catiónicas.

Para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ se ha conseguido, por primera vez con esta técnica, un material que contiene dos fases con distinto contenido en oxígeno con unas temperaturas críticas de 90 K y 60 K. La primera de ellas se puede caracterizar a través de los datos de resistencia eléctrica y es coherente con los estados de oxidación obtenidos por XPS. La segunda fase, menos oxidada, se visualiza como una primera caída en la gráfica de resistencia eléctrica y también se puede caracterizar mediante susceptibilidad magnética y yodometría. Esto indica que la oxidación electroquímica en este caso es más efectiva en la superficie del material que en el *bulk*. Cabe añadir que, para todas las fases, con el aumento del dopado se prouce un

plegamiento del ángulo de pandeo y un aumento de la distancia intraplanar, además de la aparición de la estructura ortorrómbica.

Respecto al $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$, la situación es más compleja por la presencia del molibdeno. La oxidación electroquímica (realizada por primera vez en este trabajo) es efectiva si se aplica el potencial necesario para que se oxide este metal a la especie Mo^{6+} . De este modo se ha conseguido obtener una fase con una T_c de 43 K detectada únicamente por medidas de resistencia eléctrica en acuerdo con los datos de XPS. En este caso, por tanto, la oxidación tiene un carácter superficial. La estructura del material al oxidar, muestra variaciones en los parámetros reticulares y en las posiciones y ocupaciones de los iones, que se han estudiado a través de difracción de Rayos X y de neutrones. Lo más reseñable de la oxidación de este molibdocuprato es el equilibrio *redox* que ocurre en la oxidación: mientras que el molibdeno se oxida, el cobre se reduce. Y es este el único medio para que ocurra la obtención de la fase superconductora.

Un camino por recorrer

La oxidación por vía electroquímica abre la puerta de un “nuevo mundo” en el campo de la oxidación y reducción de materiales cerámicos con diversas propiedades. Esta Tesis supone un punto de partida para profundizar en esta técnica y seguir aplicándola tanto a superconductores como a otros materiales funcionales. El hecho de poder oxidar o reducir distintas fases en unas condiciones “suaves” y controladas, es una ventaja considerable frente a los métodos más convencionales. Además, esta técnica presenta una gran versatilidad por la gran cantidad de parámetros que se pueden variar en función del material objeto de estudio.

Abstract

Since its discovery, superconducting materials, in general, and cuprates, particularly, have aroused a great interest in the scientific community. The large versatility of the cuprates as well as their structural peculiarities have led, and continue to do so, a large number of research works in several areas.

Cuprates oxidation is carried out in order to achieve the superconducting state by the insertion of holes in the electronic structure. Therefore, the ionic species Cu^{3+} is generated in the superconducting planes. This copper cation is the responsible of the phonons emergence, because of them, the association into Cooper pairs takes place. When oxygen is introduced in the structure, the c parameter of the unit cell becomes shorter, so that, the distance $\text{Cu-O}_{\text{apical}}$ is shortened too. As a consequence of it, the buckling angle is folded and the intralayer distance is elongated.

As expected, many research lines are focused on looking for new oxidation methods and the optimization of them.

In the present work it is going to present the study of cuprates electrochemical oxidation/reduction. This oxidation method has been applied to the lanthanum cuprate in the literature. Taking the publishing works as a starting point, it is going to explore this relatively new electrochemical method.

Then, all the information obtained along this Thesis is summarized as follows:

Cyclic voltammetry as a characterization technique

In the case of the three cuprates studied in this work (La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TiCu}_2\text{O}_y$), cyclic voltammetry (CV) has been an essential technique in order to obtain information related to the *redox* processes that take place with the electric current flow. So that, it has been possible to obtain the oxidation potential of copper and molybdenum (for $\text{Mo}_{0.3-1212}$) cations.

Through CV studies is possible to obtain the optimal potential to oxidize the cuprate, choosing the cation who it wants to be stabilized. In this case, Cu^{3+} and Mo^{6+} have been selected because they are involved in the superconducting properties.

In order to reduce the superconducting cuprates after their oxidation, CV characterization is so necessary. The knowledge about the potential which the formation of the different cations species of a metal takes place, leases to stop the reduction process at the desired point. Thereby, in the case of La_2CuO_4 and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ it has been possible to obtain phases between the normal and the superconducting state. They show intermediate T_c , oxygen content and oxidation state values. For all the studied cuprates it has been found the most reduced phase, without Cu^{3+} .

Chronoamperometry as an oxidation/reduction technique

To oxidize or reduce materials it is necessary to apply a potential during some time, collecting the amperometric signal, which, represented against time, follows what is described by the Cottrell equation.

In this Thesis many experimental conditions have been studied such as the electrolyte, the applied potential or the time. Two oxygen generating electrolytes have been used: KOH 1 M for La_2CuO_4 and $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$, and DMSO for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Related to the chosen potential, different potential between the desired CV oxidation peak and the electrolyte potential barrier have been tested. Regarding the oxidation/reduction period, times from 12 hours to 30 days has been tried.

This oxidation route presents a number of advantages over classical methods: it occurs at room temperature and pressure, therefore it requires a lower energy expenditure, allows a detailed control of the oxidation process and generates a lower amount of waste.

The oxidation mechanism

The chemical oxidation mechanism is different as a function of the selected electrolyte. In the case of KOH, a theoretical mechanism has been proposed in the literature. Oxidation would take place via OH^- surface adsorption. These anions react by eliminating water molecules and generating O^- which is inserted in the structure and forms peroxide anion (O_2^{2-}) by recombination. In this work, that hypothesis has been confirmed by XPS O 1s measuring. These experiments show the characteristic energetic signal of peroxide. For DMSO, this mechanism doesn't take place. The electrolyte is reduced to DMS by the generation of the oxide anion (O^{2-}). So that, XPS O 1s spectra only shows O^{2-} signal.

Oxidation process results

The obtained cuprates after electrochemical oxidation have been characterized by various techniques that have allowed to know in detail their crystalline structure, composition, oxidation states, electrical properties and magnetic behavior.

Regarding La_2CuO_4 , a superconducting phase with $T_c = 44$ K, a high superconducting volume fraction and an oxygen content of 4.08 has been obtained. Oxidized sample structure owns different special group than the as prepared material. Cu 2p XPS spectra and iodometries show Cu^{1+} and Cu^{2+} in the non-oxidized samples and Cu^{2+} and Cu^{3+} in the most oxidized one. An intermediate superconducting phase with $T_c \approx 30$ K where the three cationic species coexist has been obtained.

Electrochemical oxidation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ was carried out for the first time. The result is a sample that contains two phases with different oxygen contents. The first one exhibits superconductivity at 90 K measured by electrical measurements and corroborated by XPS. The second one, less oxidized, has a $T_c = 60$ K, measured by magnetic susceptibility and iodometry. In conclusion, electrochemical oxidation is more effective in the surface of the sample than in the bulk. In all cases, the increase of the oxygen is accompanied by a buckling angle fold, an increase of the intraplanar distance as well as the orthorhombic unit cell.

Finally, in relation to $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$, the situation is more difficult because of the presence of molybdenum. Electrochemical oxidation (firstly performed in this Thesis) works only if the applied potential allows to obtain the Mo^{6+} species. Thereby, a superconducting phase below 43 K, just characterized by electrical and XPS measurements has been got. Therefore, in this case, the oxidation is superficial. Oxidized sample structure differs from the as prepared one in the reticular parameters and the ions positions and occupancies. The obtained structure has been studied by neutron and X-Ray diffraction experiments. The most noteworthy item of this study is the *redox* equilibrium that takes place with the oxidation:

while molybdenum increases its oxidation state, copper decreases it. This is the only way to obtain a superconducting phase.

A way to go

Electrochemical oxidation “reopens” the door to a new world in the field of oxidation and reduction of ceramic materials. This Thesis supposes a starting point to learn about this technique and to keep on applying it both to superconductors and other functional materials. The oxidation or reduction of different phases in "soft" and controlled conditions, is a considerable advantage over more conventional methods. In addition, this technique has much versatility due to the large number of parameters that can be changed depending on the material under study.

Capítulo I. Introducción

A lo largo del primer capítulo de esta tesis se van a introducir los conceptos fundamentales considerados en la misma. De este modo, se hará un recorrido por el mundo de los cupratos superconductores, se explicará cómo influye la cantidad de oxígeno en las propiedades superconductoras de estos óxidos y, finalmente, se va a centrar la atención en la electroquímica de sólidos, la herramienta que ha resultado fundamental para el desarrollo de este trabajo.

I.1. Cupratos superconductores: estado actual del tema

En el mundo de la Física y la Química del Estado Sólido, los cupratos superconductores han marcado una línea de investigación que tuvo un gran impacto en las últimas décadas del s. XX y que, hoy en día, es aún un tema muy atractivo para la comunidad científica. Aún queda mucho por descubrir y explicar sobre la superconductividad y sobre los complejos sistemas que son en sí mismos los óxidos mixtos de cobre.

En el contexto de este trabajo es importante centrar la atención acerca del fenómeno de la superconductividad y el efecto que en ella tienen la estructura de los cupratos superconductores y sus restantes características físico-químicas.

I.1.1. Aspectos generales sobre la superconductividad

El fenómeno de la superconductividad fue descubierto en 1911 por Heike Kamerlingh Onnes, catedrático de la Universidad de Leyden (Holanda). Este físico de renombre centró su investigación en el estudio de la materia a muy baja temperatura. Fue el primero en llevar a cabo la licuefacción del helio (1908), pudiendo crear una atmósfera de trabajo con una temperatura de 2 K (la mínima hasta el momento) en la inmersión en helio líquido. Disponiendo de estas herramientas para trabajar a muy baja temperatura, estudió el comportamiento resistivo del mercurio en dichas condiciones extremas. Al evaluar la resistencia eléctrica del mercurio con el enfriamiento del sistema, halló una caída brusca de la misma hasta anularse completamente, tal y como se muestra en la *Figura I.1* [1]. Este fenómeno fue bautizado por el propio Onnes como *superconductividad* y su descubridor galardonado en 1913 con el Premio Nobel de Física por sus estudios de la materia a bajas temperaturas [2].

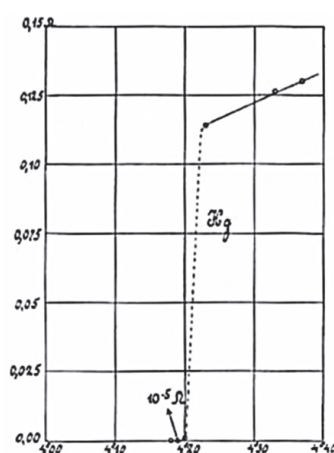


Figura I.1. Gráfica original de H. Kamerlingh Onnes, resultado de la medida de la resistencia del mercurio frente a la temperatura [3].

El fenómeno observado por Onnes da lugar a un primer parámetro relacionado con la superconductividad: la temperatura crítica (T_c), definida como aquella temperatura por debajo de la cual se anula la resistencia eléctrica de un material superconductor.

Este fenómeno despertó el interés de la comunidad científica, estudiándose así las propiedades de los recién nombrados superconductores e iniciándose una búsqueda activa de materiales que manifiesten este fenómeno.

Así, Meissner y Ochsenfeld descubrieron en 1934, gracias a la evaluación del comportamiento magnético de diversos metales a la temperatura del helio líquido, que un determinado campo magnético aplicado sobre una esfera de un metal superconductor, se anula a la misma temperatura para la que la resistencia se hace cero. De este modo, la esfera del metal se ve situada en una zona de aislamiento magnético, expulsando las líneas de campo y rodeándose de un espacio libre de estas [4]. El proceso transcurre al descender la temperatura, alcanzándose el estado superconductor, donde, además de hacerse nula la resistencia eléctrica, el material adquiere el estado de diamagnético perfecto. Esto conlleva la generación de unas corrientes eléctricas superficiales que conducen a la aparición espontánea de un campo magnético. En ese momento, si se aplica un campo magnético externo, el generado por el material se opone al externo, anulando así las líneas magnéticas y resultando un campo nulo (ver Figura I.2). De este modo, si se coloca un imán sobre un superconductor o viceversa, se produce el fenómeno de levitación magnética debida a la repulsión del campo magnético.

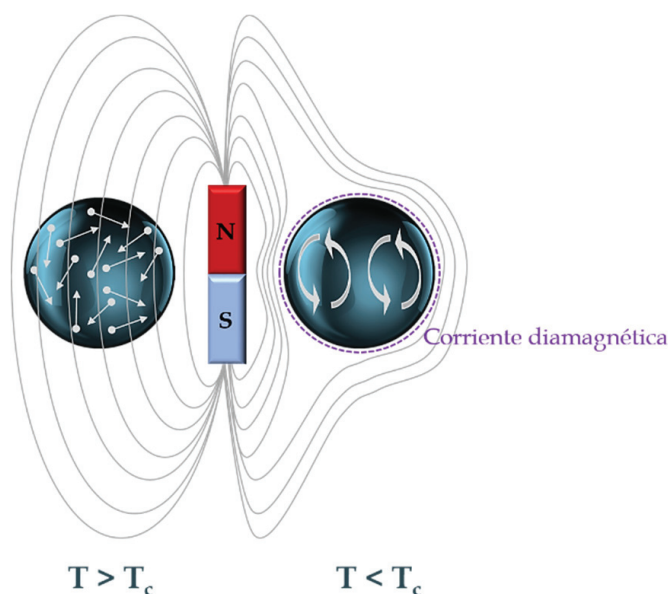


Figura I.2. Representación esquemática del efecto Meissner. A la izquierda se muestra un material superconductor por encima de la temperatura a la que su resistencia se anula (temperatura crítica, T_c). A la derecha, el mismo material en el estado superconductor, repeliendo las líneas de campo por la generación de un campo magnético propio espontáneo (simbolizado mediante las flechas curvas).

El efecto Meissner aporta un segundo parámetro que caracteriza a un material superconductor: el campo magnético crítico (H_c), que se define como el campo magnético aplicado por debajo del cual el campo magnético generado por el material (por debajo de la T_c) anula al aplicado y se produce la levitación magnética.

Siguiendo un orden cronológico, en 1950 Maxwell y, de forma independiente pero simultánea Reynolds, Serin, Wright y Nesbitt, estudiaron la superconductividad en los

diversos isótopos del mercurio [5]. De estos trabajos se dedujo el llamado efecto isotópico de la superconductividad, que consiste en un aumento de la T_c del metal asociado a la disminución de la masa del isótopo. Así, se encuentra una T_c de 4.126 K para el $^{203.4}\text{Hg}$ y de 4.161 K para el $^{199.7}\text{Hg}$. De este modo se estableció la dependencia de la transición superconductora con la masa nuclear del elemento objeto de estudio.

Existiendo ya tres fenómenos físicos nuevos, carentes de explicación y gracias a la evidencia demostrada por el efecto isotópico, nació la teoría que a día de hoy mejor explica el fenómeno de la superconductividad. Acuñada por Bardeen, Cooper y Schrieffer en 1957, la teoría BCS (que debe su nombre a las iniciales de sus creadores) explica este descubrimiento científico desde un punto de vista microscópico [6], [7]. En 1972 estos autores obtuvieron el premio Nobel de física por este trabajo.

La teoría BCS parte de la idea principal de que la superconductividad se produce por la asociación de los electrones del material por pares, denominados pares de Cooper. La formación de estos pares se explica por las interacciones electrón-fonón que tienen lugar en la red cristalina del material superconductor. Se entiende como fonón cada unidad energética vibracional de la red cristalina de un sólido. En el contexto de la superconductividad, los fonones se producen por las perturbaciones en la red catiónica de un material causadas por el movimiento de los electrones en torno a ella. De este modo, tal y como se muestra en la *Figura I.3*, con el paso de un electrón a través de la red que forman los iones positivos, se desencadena una atracción de estos últimos hacia la carga negativa del electrón, produciéndose una vibración de la red. En el entorno de la región con concentración de carga positiva producida por el fonón, se ve atraído un segundo electrón, que se une al primero (el promotor de la vibración) dando lugar al denominado par de Cooper. De este modo se explica que los electrones circulen en forma de pares a pesar de tener cargas iguales para minimizar la así energía total del sistema. Es esta asociación entre electrones, a través de las vibraciones de la red, la que justifica que el material presente resistencia nula al paso de la corriente eléctrica, ya que facilita la circulación de los portadores de carga.

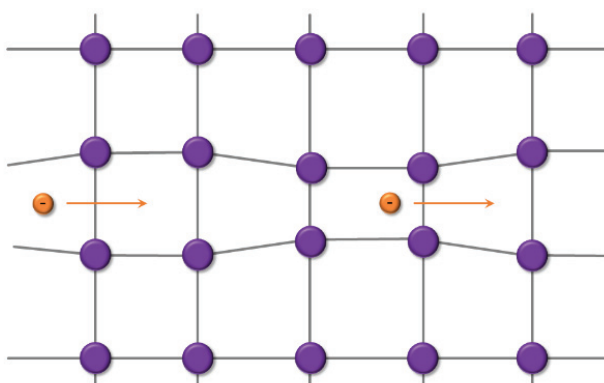


Figura I.3. Representación esquemática de las interacciones fonón-electrón para formar un par de Cooper. Las esferas moradas representan la red cristalina catiónica. Las de color naranja son los electrones que forman un par de Cooper.

Uno de los parámetros críticos determinados por la teoría BCS es la zanja de energía prohibida o GAP superconductor. Se define como la energía que es necesario aplicar para romper la unión de dos electrones que forman un par de Cooper. Este GAP se simboliza como Δ y se calcula como se muestra en la *ecuación I.1*.

$$2\Delta = 3.52 \, k_B T_c \quad (\text{I.1})$$

donde k_B es la constante de Boltzman. De la *ecuación 1.1* se deduce que se puede calcular el GAP superconductor de forma experimental, conociendo únicamente la T_c .

La teoría BCS justifica los fenómenos de anulación de la resistencia, el efecto Meissner y el efecto isotópico. No obstante, más adelante se pudo observar cómo su validez solamente se extiende a metales superconductores y no a compuestos más complejos.

El último hecho relevante en lo que a nuevas propiedades presentadas por los superconductores “clásicos” se refiere, ocurrió en 1962 con el descubrimiento del efecto Josephson [8]. Este consiste en la aparición de una corriente eléctrica producida por efecto túnel entre dos metales superconductores separados por una fina capa de un material aislante. Este hecho acontece gracias a que los pares de Cooper que se encuentran en los materiales superconductores pueden circular a través del aislante con la ayuda del efecto túnel. Este se define como un efecto cuántico por el cual un electrón sobrepasa una barrera energética que, desde el punto de vista clásico, se suponía imposible. Sin embargo, la física cuántica otorga propiedades ondulatorias a las partículas, que permiten al electrón sobrepasar dicha barrera y circular en el par de Cooper correspondiente a través del material aislante. Por el descubrimiento de este fenómeno, Josephson obtuvo el premio Nobel en 1973.

Hasta 1986 los materiales superconductores descubiertos eran metales y aleaciones metálicas sencillas (ver *Figura 1.4*). En ese momento apareció el primer material cerámico superconductor, que abrió una nueva puerta en las investigaciones en el campo de la superconductividad e hizo que los esfuerzos se centraran en el diseño de materiales cuya T_c fuera lo más alta posible. De esta nueva etapa se va a hablar en el siguiente apartado de este trabajo.

[illegible]

Figura I.4. Metales con propiedades superconductoras. Los sombreados en morado corresponden a materiales que se hacen superconductores a presión ambiente, mientras que los coloreados en naranja solo adquieren el estado superconductor en condiciones de alta presión [9].

I.1.2. Cupratos superconductores: estado de la cuestión

Las propiedades asignadas a los primeros superconductores descubiertos y enumerados en la *Figura 1.4* corresponden a los llamados superconductores de tipo I, cuyo comportamiento queda completamente justificado a través de la teoría BCS. La transición al estado superconductor en este grupo de materiales ocurre de un modo abrupto, sin existir un estado intermedio entre el superconductor y el metálico. Otra característica de este grupo de superconductores es que todos ellos son elementos.

Los superconductores tipo II fueron descubiertos en 1937 por Shubnikov a raíz del estudio de las propiedades magnéticas de aleaciones metálicas superconductoras tales como PbBi, PbTl y HgCd [10]. Este grupo de superconductores está formado por sistemas variados: materiales cerámicos, aleaciones metálicas o elementos puros como el carbono en su forma alotrópica de fullereno [11] y los metales vanadio, tecnecio y niobio exclusivamente. Estos materiales presentan una T_c mayor a través de un mecanismo que no está aun completamente justificado por ninguna teoría. El efecto Meissner no ocurre de un modo convencional en estos superconductores puesto que la transición al estado superconductor ocurre de un modo progresivo entre dos campos magnéticos críticos: H_{c1} y H_{c2} (siendo el último de un valor mayor que el primero). En esta región intermedia el material se encuentra en un estado mixto donde permite una penetración parcial de las líneas de campo magnético, formándose en el mismo una red dinámica de vórtices magnéticos en forma de cilindros [12]. En este estado solo es posible alcanzar la resistencia cero cuando en el material los vórtices consiguen fijarse y formar una red definida bidimensional. Este mecanismo se conoce por evidencias experimentales a partir de técnicas basadas en difracción de neutrones a bajo ángulo y fue predicho por Abrikosov [13].

Los conocidos como cupratos superconductores pertenecen a este segundo tipo de materiales superconductores que ha no dejado de aumentar en número con el paso de los años.

Tal y como se mencionaba anteriormente, en 1986 se descubrió el primer cuprato superconductor. Su T_c , muy superior a la de los superconductores estudiados hasta el momento, condujo a asignarle la denominación de *superconductor de alta temperatura*. Este material es en realidad una solución sólida: $Ba_xLa_{2-x}CuO_4$ con estructura tipo K_2NiF_4 y es el término $n=1$ de la serie *Ruddlesden y Popper* (descrita en detalle en el *Capítulo III* de esta memoria), obteniéndose el valor máximo de T_c (35 K) para el miembro de la solución con un contenido en bario de $x = 0.75$ [14], [15]. Los científicos que descubrieron las propiedades superconductoras de este material que pasó a la historia bajo el nombre de *Balacuo*, Bednorz y Müller de los laboratorios IBM en Suiza, obtuvieron el premio Nobel de Física en 1987 (quizá el más rápido de la historia). Ello, además, abrió la puerta al diseño de nuevos materiales superconductores por sustituciones crecientemente complejas en esta solución sólida.

Por este camino, en 1987, al tratar de sustituir lantano por ytrio en el *Balacuo*, tuvo lugar el descubrimiento del material superconductor más estudiado, hasta ahora, en el mundo de la física y la química del estado sólido. De la mano de Chu y Wu apareció un cuprato con superestructura *perovskita* triple ($c = 3a_p$, siendo a_p el parámetro a del aristotipo de la estructura *perovskita*, $SrTiO_3$ [16]) con composición $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, conocido comúnmente como *Ybacuo* o 123 debido a su estequiometría catiónica. En el *Capítulo IV* de esta memoria se explica en detalle la estructura de este cuprato. La T_c encontrada para este material fue de 93 K [17], por encima de la temperatura de ebullición del N_2 líquido (77 K), lo que supone un gran avance en lo que a las medidas de las propiedades se refiere, pudiendo sustituir He

líquido por N_2 , mucho más económico, accesible y abundante. Este material no se obtuvo de forma pura directamente, sino que lo acompañaba una impureza conocida como “fase verde”, de composición Y_2BaCuO_5 . Esta no afecta, naturalmente, a la temperatura crítica, pero sí a otras propiedades superconductoras como la corriente crítica (el valor máximo de corriente eléctrica que puede circular a través del material superconductor sin que el campo magnético generado supere al campo crítico). Uno de los primeros grupos en obtener la fase pura fue el de Cava y colaboradores [18], quienes estudiaron en detalle la síntesis de este compuesto y dedujeron que la formación de la mencionada impureza deriva de las condiciones de síntesis. En España, la primera síntesis de este material con diversas tierras raras en la posición del Y [19][20], dio lugar a un producto de elevada pureza y temperatura algo más alta, $T_c = 96.5$ K, lo que supuso la temperatura crítica superconductora más alta hasta el descubrimiento, algo después, de los denominados *superconductores de bismuto* [21].

El *Ybacuo* marcó un antes y un después en el estudio de los cupratos superconductores y redefinió el concepto de *superconductor de alta temperatura*, considerándose como tal, a partir de entonces, aquel material que presenta una T_c superior a 77 K.

Se puede afirmar, sin riesgo a equivocarse, que el *Ybacuo* es el material cerámico más estudiado en Física y Química del Estado Sólido y Ciencia de Materiales. El interés depositado en él por la comunidad científica, aunque con menor intensidad, se mantiene vigente, tal y como se puede observar en la *Figura I.5*.

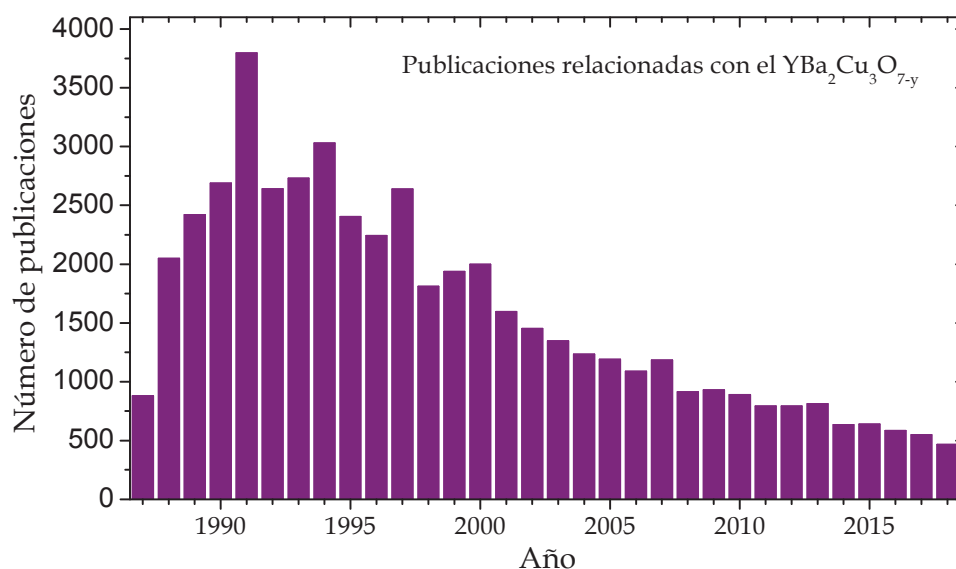


Figura I.5. Número de publicaciones relacionadas con el $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ desde su descubrimiento en 1987 hasta la actualidad. Los datos se han obtenido de la base de datos Web of Science de la FECYT [19].

Como se indicaba anteriormente, las estructuras cristalinas tanto del *Balacuo* como del *Ybacuo* sirvieron de “plantilla” para el diseño de otros muchos cupratos superconductores, que son los óxidos más estables, versátiles, útiles y de mayor temperatura crítica que se han descubierto hasta el momento [23]–[26].

En la *Figura I.6* se muestra la evolución cronológica de diversos materiales superconductores en relación a su T_c . En ella se pone de manifiesto la importancia de estos materiales en comparación con otros superconductores; mostrando, además, la importancia

de los derivados de la estructura *perovskita*. Así, en un período de 20 años los cupratos superconductores han alcanzado la mayor temperatura crítica medida a presión ambiente (135 K [27] para el HgTlBaCaCuO). Es preciso señalar que los cupratos de mayor T_c requieren del empleo de técnicas de síntesis a alta presión. Estos son la familia de *superconductores de mercurio* [25] con estructura de nuevo derivada de la 123 del *Ybacuo* pero ampliando la celda unidad con el aumento del número de planos superconductores, tal y como se explicará más adelante.

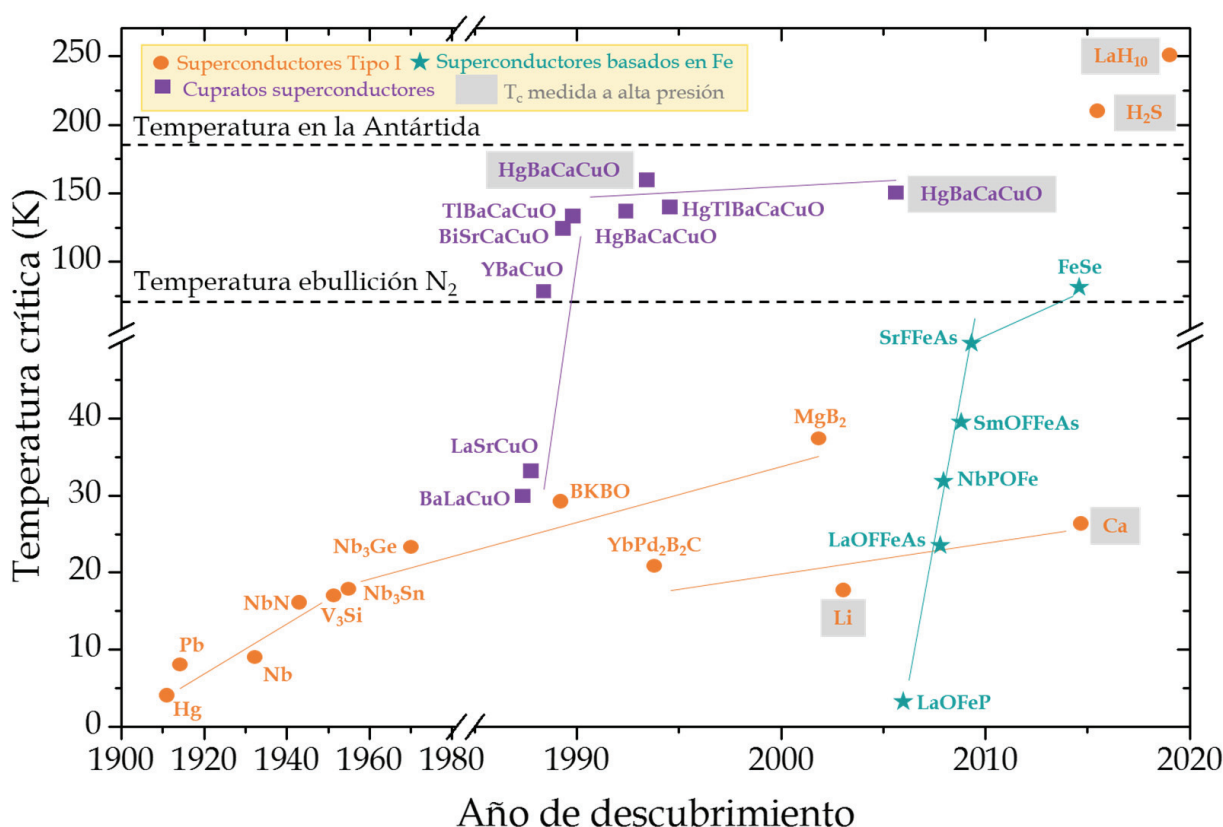


Figura I.6. Gráfica que muestra los materiales superconductores más relevantes divididos por familias y ordenados según su año de descubrimiento y su T_c . Los que aparecen sombreados en gris son aquellos que presentan la T_c medida a alta presión [21], [26]–[29].

Una gran parte de todas las publicaciones que se contabilizan en la Figura I.5 hacen referencia al estudio del mecanismo responsable de la superconductividad en los cupratos. Como ya se ha mencionado anteriormente, estos no siguen la teoría BCS, sino que se engloban dentro del colectivo de los superconductores de tipo II. En un sentido más amplio también se clasifican dentro de un grupo de materiales llamados, desde el punto de vista electrónico, sistemas fuertemente correlacionados [24]. Como se ha mencionado anteriormente, presentan una estructura basada en el tipo estructural *perovskita* y, por encima de la T_c poseen orden antiferromagnético (los momentos magnéticos de los componentes del sólido están orientados alternativamente en sentidos opuestos en la misma dirección, en presencia de un campo magnético). Así mismo, se comportan como aislantes de Mott (lo que quiere decir que la energía cinética del electrón es superior a la energía de acoplamiento electrón-electrón [30]). La superconductividad se produce en estos materiales a través del dopaje con portadores de carga en los planos CuO_2 de la estructura, pudiendo ser dichos portadores electrones o huecos. Este dopaje se consigue por modificaciones en el contenido

en oxígeno y/o sustituciones catiónicas y aun aniónicas, pero fuera de los planos superconductores.

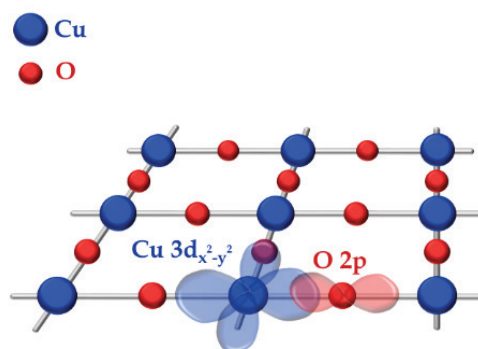


Figura I.7. Representación del plano superconductor CuO_2 y de los orbitales puestos en juego [31].

Debido a la disposición rectangular de los cationes cobre y los aniones oxígeno en los planos superconductores CuO_2 (ver Figura I.7), la superconductividad es de tipo *d* anisotrópica, es decir, el fenómeno ocurre en las dos direcciones, y en los dos sentidos, que marcan los lóbulos del orbital $3d_{x^2-y^2}$ en lugar de ocurrir de forma isotrópica en todas las direcciones del espacio (superconductor tipo *s*) [32].

El grado de dopaje con portadores de carga en el plano superconductor y su influencia en las propiedades, se recoge en un diagrama de fases genérico, como el de la Figura I.8. En el eje de abscisas se representa el grado de dopaje (δ) que en la región izquierda se refiere al dopaje con electrones y en la derecha a huecos (estos conceptos se describirán en detalle en el epígrafe I.2); mientras que en el eje de ordenadas aparece la temperatura. Las líneas que rodean las regiones superconductoras marcan la T_c del material. La región de *pseudogap* (PG) representa un estado mixto cuya naturaleza física exacta se desconoce, donde los cupratos son conductores, aunque presentan un “recuerdo” de su naturaleza antiferromagnética como aislantes de Mott, lo que provoca que la distancia energética entre la banda de conducción y de valencia no llegue a ser un *gap* si no menor, un *pseudogap* [33].

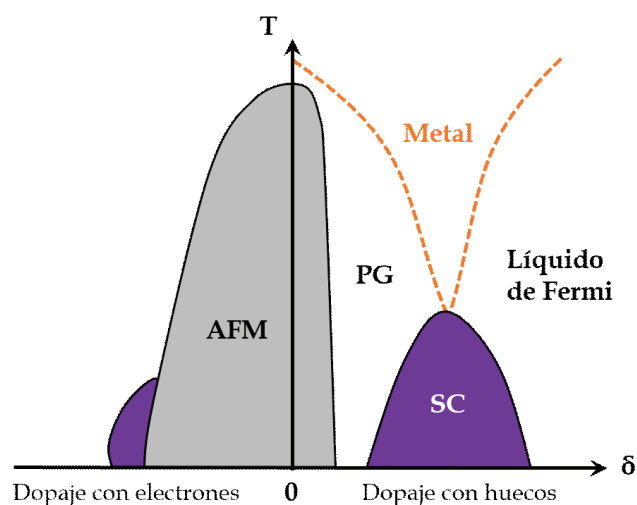


Figura I.8. Diagrama de fase genérico de un cuprato superconductor. AFM=Antiferromagnético, PG=Pseudogap, SC=superconductor [24] [26].

Por todo lo descrito en esta sección, se puede concluir que los cupratos son materiales superconductores que presentan gran interés por su versatilidad y por el reto que supone el conocimiento del mecanismo a través del cual se produce en ellos la superconductividad. Además, son materiales que permiten ser procesados industrialmente de cara a su utilización en diversas aplicaciones que se describirán en la siguiente sección.

El reto en este ámbito de la física y la química de la materia condensada sigue siendo la búsqueda de un material que sea superconductor a temperatura y presión ambiente, el llamado *Santo Grial* [34] de la superconductividad. El camino para su diseño pasa por comprender completamente las relaciones entre composición, estructura y microestructura cristalinas que sustentan el comportamiento superconductor.

I.1.3. Aplicaciones de los materiales superconductores

Desde que se descubrieron los materiales superconductores y debido a sus múltiples y asombrosas propiedades, se buscaron numerosas aplicaciones para ellos. Los dispositivos en los que se utilizan materiales superconductores se basan en las propiedades ya explicadas tales como el efecto Meissner, la conducción eléctrica con resistencia nula y el efecto Josephson. A continuación, se van a detallar las aplicaciones principales de estos materiales.

♦ Cables superconductores

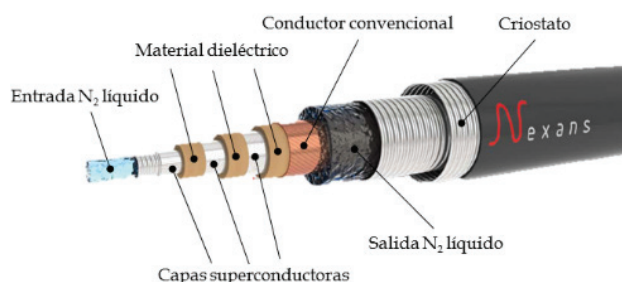


Figura I.9. Esquema del cable superconductor diseñado y comercializado por Nexans y, a la derecha, fotografía del año 2009 en la inauguración de dicho cable [35] por científicos españoles.

Una de las aplicaciones más atractivas de los superconductores es la fabricación de cables que conduzcan la corriente eléctrica sin oponer resistencia, evitando así pérdidas energéticas. El uso extendido de este tipo de cables resulta complejo por la tecnología de los mismos, ya que requieren de un circuito que enfríe el superconductor de forma constante. No obstante, a pesar del coste de mantenimiento y del complejo diseño de estos cables, puede llegar a ser rentable, por lo que su fabricación se lleva a cabo, existiendo empresas que se dedican a este fin [36].

♦ Electroimanes superconductores

Un electroimán convencional consiste en una barra de un metal (típicamente hierro) no magnético que se imanta por el efecto del paso de la corriente a su través. Esto se consigue con una bobina de un hilo conductor enrollada a lo largo de la pieza metálica. Si el hilo en cuestión es superconductor, se consigue que no haya pérdidas asociadas a la resistencia, derivadas de la generación de calor por efecto Joule. Estos imanes potentes se utilizan en

medicina (en los dispositivos de análisis por resonancia magnética nuclear [37] [38]), en grandes instalaciones científicas (como los aceleradores de partículas [39] [40]) o en generadores eléctricos renovables situados en centrales eólicas e hidráulicas [41].

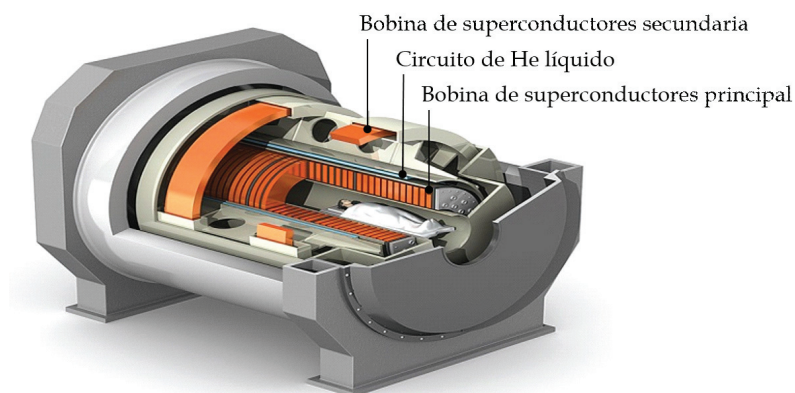


Figura I.10. Esquema del electroimán para Resonancia Magnética Nuclear del proyecto INUMAC [42].

♦ Transporte

Aprovechando la levitación magnética que permite el efecto Meissner, se han diseñado medios de transporte que evitan la fuerza de rozamiento y consiguen, así, aprovechar de un modo más eficiente la energía puesta en juego en el movimiento. Por un lado, se encuentran los célebres trenes *Maglev* (del inglés *Magnetic levitation*) que comenzaron a diseñarse y ponerse en circulación a modo de prueba en las décadas de los 70 y 80. En la actualidad hay un tren operativo en Yamanashi [43] [44] a modo de test que recorrerá en 2027 una distancia de 18.4 km alcanzando en un corto tiempo una velocidad máxima de 500 km/h.



Figura I.11. Fotografía del Yamanashi Maglev [44] el único tren operativo en la actualidad que funciona gracias a la levitación magnética del efecto Meissner superconductor.

Por otro lado, la empresa *Thyssenkrupp* ha diseñado y construido un ascensor que no requiere cables para desplazarse y, además, puede trasladarse vertical y horizontalmente [43], [45].

I.2. Modificación del contenido de oxígeno en cupratos superconductores y su influencia en la T_c

Para introducir este epígrafe, es necesario describir la estructura general de los cupratos superconductores que, tal y como se adelantaba en la Sección I.1.2, contiene una serie de planos superconductores CuO_2 que juegan un papel principal en la generación del fenómeno de la superconductividad de estos materiales.

Se va a tomar como ejemplo la estructura del Ybaco para explicar la composición de planos superconductores y zonas de reserva de carga en la estructura cristalina de estos cupratos superconductores. Este material de composición $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ contiene dos planos superconductores y la región llamada *reserva de carga* [46]–[48]. Los planos superconductores se encuentran junto al catión Y^{3+} , mientras que capas de la reserva de carga se encuentran entre cationes Ba^{2+} .

El plano superconductor ya ha sido anteriormente descrito en la Figura I.7 como una región de composición CuO_2 en la cual, gracias a la disposición orbital de los iones que lo forman, se produce la superconductividad de tipo d . Su composición es fija independientemente del grado de dopaje del superconductor y acepta muy poca cantidad de sustituyentes, pues en caso contrario, la superconductividad desaparece.

La región de la reserva de carga, aloja cationes cobre diferenciados de los del plano superconductor y su composición varía con el dopaje. De modo que las especies que se introduzcan al dopar deben situarse en dicha zona (ver Figura I.12).

En la Figura I.12 se representa la estructura del Ybaco sin dopar, es decir, de composición $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Así, la reserva de carga está únicamente ocupada por cationes cobre, tal y como se puede observar en la Figura I.12 a y b.

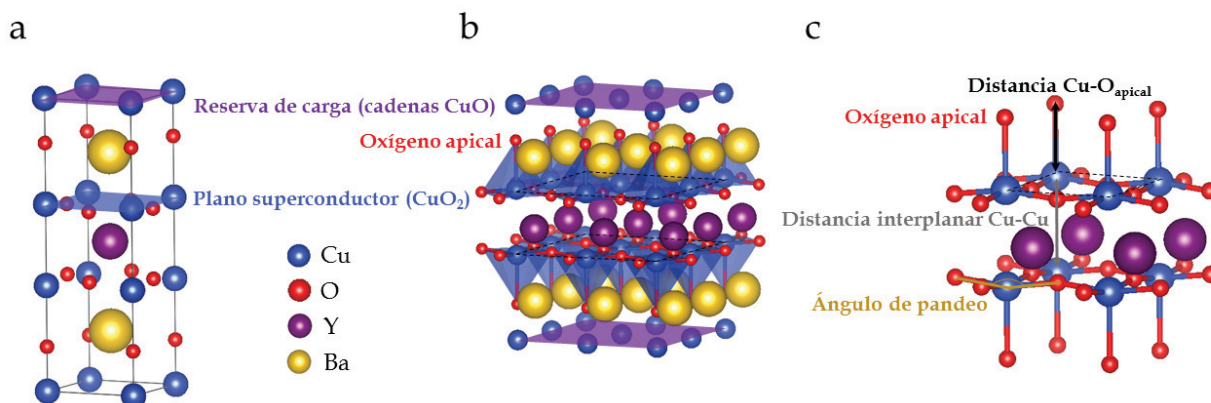


Figura I.12. Representación de la estructura tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ para $y = 1$. En la figura a) se representa la celda unidad de este material, señalando la región de la reserva de carga y del plano superconductor. En b) aparece una representación de la estructura extendiendo los ejes a y b en el espacio. Se pueden visualizar los planos superconductores con los poliedros de coordinación que forman con los oxígenos apicales. De este modo los planos CuO_2 están formados por las bases de pirámides de base cuadrada que comparten vértices. Por último, en la figura c) se muestra una ampliación de la zona de los planos superconductores, señalando algunos de los parámetros estructurales más importantes [48] [42].

Analizando los estados de oxidación de los cationes, en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ se deduce un estado de oxidación mixto entre Cu^{1+} y Cu^{2+} corroborado por técnicas espectroscópicas [50]. Este material no es superconductor para esa estequiometría, sino que requiere de procesos de dopado con el fin de adquirir, al menos en parte, un estado de oxidación para el cobre de 3+. Está ampliamente estudiado por diversas técnicas que la superconductividad en la mayor parte de los cupratos aparece de forma simultánea con el Cu^{3+} [51]–[53]. Inicialmente, un cuprato de tipo *Ybacuo* sin dopar localiza Cu^{1+} en la reserva de carga y su Cu^{2+} en el plano superconductor. Con el dopado, el Cu^{1+} de la reserva de carga pasa a transformarse parcialmente en Cu^{2+} y el Cu^{2+} de los planos en Cu^{3+} . De este modo, es el Cu^{3+} de los planos CuO_2 el que desencadena la superconductividad [53]. Existe un caso excepcional para el *Ybacuo* con un contenido en oxígeno de 6.5 que se explicará en el *Capítulo IV* de esta memoria.

Revisando el diagrama de fases genérico para un cuprato superconductor (ver *Figura I.8*), en el eje de abscisas aparece el grado de dopado (δ) descrito como dopado con huecos en el sentido positivo del eje (dopado tipo *p*) o dopado con electrones en el opuesto (tipo *n*). La gran mayoría de los cupratos superconductores siguen un mecanismo de dopado tipo *p*, habiendo muy pocas excepciones, como por ejemplo las soluciones sólidas $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, siendo $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ o Eu y $\text{M} = \text{Ce}$ o Th [54], que alcanzan el estado superconductor mediante el dopado con electrones. El sistema de dopado por huecos en la oxidación se explica esquemáticamente en la *Figura I.13*.

El dopado de los cupratos se puede llevar a cabo también mediante la sustitución parcial de uno de los cationes por otro de menor estado de oxidación (con más electrones en su configuración electrónica) o mediante la introducción de oxígeno adicional en la estructura (O^{2-}). En la mayor parte de los casos, se utiliza esta última estrategia para conseguir alcanzar el estado superconductor (tal y como se muestra en la *Figura I.13*). La inserción de este anión con dos electrones, va a causar, explicado de forma simplificada, la generación de dos huecos: uno en el Cu^{1+} de la reserva de carga y otro en el Cu^{2+} del plano superconductor. De este modo se mantiene la electroneutralidad del sistema.

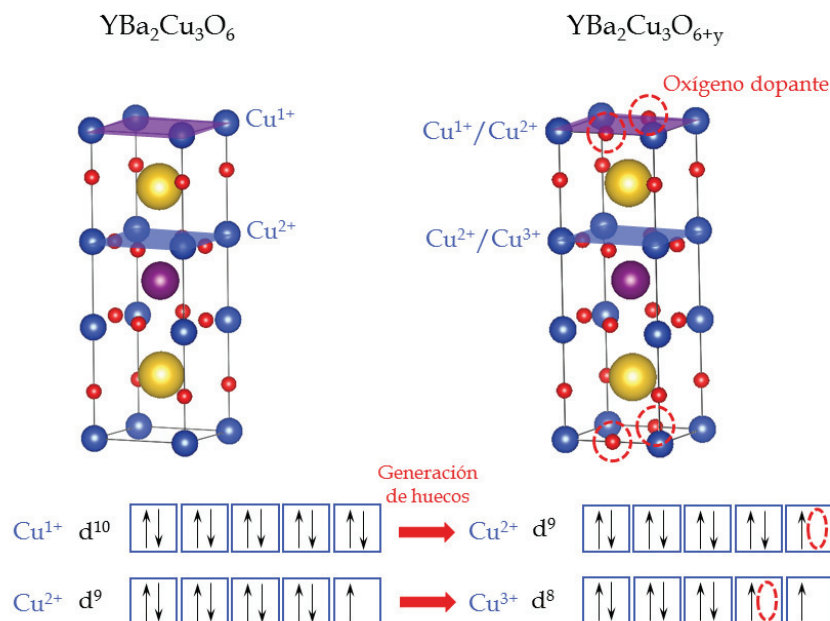


Figura I.13. Esquema de la transición del Ybacuo al estado superconductor desde el punto de vista de las configuraciones electrónicas de los cationes cobre.

En lo referente a los parámetros descritos en la *Figura I.11 c*, estos se ven directamente afectados por la inserción de oxígeno en la reserva de carga. Así, se puede hablar de un plegamiento del ángulo del pandeo, una disminución de la distancia Cu-O_{apical} y una mayor separación entre los planos superconductores con el dopado dentro de una misma familia de cupratos [55], [56].

Por tanto, el contenido en oxígeno de los cupratos superconductores tiene una influencia directa en sus estructuras cristalina, electrónica y, por ende, en su T_c . En este sentido, son muchos los esfuerzos dedicados a la investigación de diversos procesos de oxidación aplicables a los cupratos superconductores. A continuación, se van a describir brevemente algunas de estas técnicas de oxidación, materia principal de este trabajo.

I.2.1. Oxidación en disolución

Este proceso tiene lugar en una disolución acuosa de una sal inorgánica oxidante, como pueden ser los hipohalitos de metales alcalinos o el KMnO_4 [57]–[61]. Estas sustancias ceden el oxígeno que contienen al cuprato. Se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o moderada (siempre por debajo de la temperatura de ebullición del agua). Hay numerosos parámetros que influyen en la cantidad de oxígeno introducido tales como la mencionada temperatura, el tiempo, la concentración de la disolución oxidante, la agitación o el tamaño de partícula del cuprato que se está oxidando. Este método es sencillo, pero no es efectivo con todos los cupratos; hasta ahora, solamente se ha conseguido oxidar por este procedimiento algunos de los que poseen una estructura derivada del La_2CuO_4 .

I.2.2. Oxidación en corriente de oxígeno a presión ambiente

Este método de oxidación es, posiblemente, el más extendido a la hora de conseguir el estado superconductor en los cupratos. Tras la síntesis, se somete al material a un tratamiento térmico en corriente de oxígeno una temperatura moderada (entre 673 y 873 K típicamente) en un horno tubular [18], [62]. En otras ocasiones, la síntesis en atmósfera de oxígeno conduce directamente al material dopado [63], [64], manteniendo a una temperatura moderada (~ 673 K) durante períodos de tiempo largos el material obtenido para optimizar la T_c .

Esta técnica tiene la gran ventaja de poder trabajar con el cuprato en forma de sólido o de pastilla sinterizada. Esta última morfología permite realizar medidas de resistencia eléctrica sobre el material obtenido. En este proceso se pueden controlar diversos parámetros tales como la temperatura de recocido, las rampas de calentamiento y enfriamiento, el flujo de O_2 , la forma de introducir el sólido en el horno (polvo o pastilla) y el tamaño de partícula y demás propiedades superficiales (área y porosidad) del mismo.

I.2.3. Oxidación en corriente de oxígeno a presión moderada

Este procedimiento de oxidación es muy similar al anterior con la diferencia de que la corriente de oxígeno que se introduce en el horno lo hace a una presión de 200 – 300 atm [65]–[67]. Este aumento de presión permite que exista un mayor contacto entre las moléculas del gas oxidante y la superficie del cuprato que se va a oxidar.

Este método presenta la clara ventaja de poder alcanzar grados de oxidación mayores al poder regular la presión del gas, con el fin de mejorar las propiedades superconductoras del material, además de poder trabajar con la muestra en polvo o en pastilla, al igual que en el caso anterior. Sin embargo, el tipo de horno es mucho más complejo y requiere de aleaciones especiales resistentes a la oxidación (*Inconel*) así como de mayores medidas de seguridad.

Una modificación de esta metodología es introducir, en lugar de O_2 , ozono que posee un carácter más oxidante [68]. Este método tiene una limitación de temperatura de 573 K por la

descomposición del gas ozono. El montaje experimental es algo más complejo, pues requiere de un ozonizador conectado a una bala de O_2 y un sistema de captura del O_3 a la salida del horno tubular.

I.2.4. Oxidación mediante la descomposición de un agente oxidante a alta presión



Figura I.14. Prensa tipo Belt [69].

Esta técnica es la más compleja desde el punto de vista de la instrumentación pues requiere del uso de grandes prensas tipo pistón-cilindro, *Belt* o *Conac*, capaces de aplicar grandes presiones (hasta ~ 90000 atm) a la vez que se aplica una temperatura de hasta ~ 1800 K [69]. El material que se va a oxidar se introduce en una cápsula de oro o platino mezclado con el agente oxidante ($KClO_4$ o $KClO_3$) o rodeado de dos capas del mismo a modo de *sándwich* y se introduce en la célula de alta presión de la prensa adecuadamente entre las mencionadas. Por el efecto de la presión y de la temperatura, la sal de cloro se descompone a KCl, liberando oxígeno, que se introduce en el cuprato [70]–[73].

Este método es el más efectivo en cuanto al grado de oxidación se refiere. Sin embargo, tiene diversos inconvenientes como la complejidad instrumental, la pequeña cantidad de muestra que se obtiene y que, naturalmente, es más oneroso. Los parámetros con los que permite trabajar son la presión, la temperatura y la cantidad de agente oxidante introducido.

I.2.5. Oxidación electroquímica

Esta técnica es la menos conocida y extendida y supone el eje central de este trabajo. Aunque se detallarán en el siguiente capítulo todos los aspectos relacionados con esta técnica, se puede describir brevemente como un procedimiento en el cual, gracias al paso de la corriente eléctrica, se genera en una celda electroquímica una especie oxidante que reacciona en una pastilla del cuprato a oxidar, que actúa como electrodo [74].

Se trata de una técnica muy versátil que ofrece la posibilidad de llevar a cabo un control exhaustivo sobre el proceso oxidativo por el gran número de parámetros que pueden variarse y por el registro de datos electroquímicos que proporcionan información sobre lo que está ocurriendo en cada instante.

I.3. Electroquímica de sólidos

La electroquímica es la disciplina que estudia la interacción de la electricidad con la materia y los cambios que esta relación provoca en las especies químicas. También engloba el proceso opuesto, la producción de electricidad como consecuencia de una reacción química [75].



Figura I.15. Pila voltaica donde se aprecian los discos de cobre y cinc apilados y las conexiones de los extremos de la torre que cierran el circuito [76].

La electroquímica nació en 1800 de la mano del químico y físico italiano Alessandro Volta, quien diseñó la primera batería que se denomina *pila voltaica* [77]. Sin embargo, cabe destacar a su predecesor Luigi Galvani, quien experimentó con lo que llamó la *electricidad animal*, pues al conectar entre sí dos discos de metales diferentes a través del músculo de un animal, fluía una corriente eléctrica que desencadenaba la contracción del músculo como es sabido. Sin embargo, Volta demostró que esa *corriente animal* no era tal, sino que cualquier elemento orgánico impregnado de una solución salina conductora era capaz de trasvasar corriente entre dos metales diferentes. Basándose en este principio creó la pila mencionada anteriormente y que se puede observar en la Figura I.15. La pila de Volta está formada por un apilamiento en forma de torre de discos de zinc y cobre colocados de forma alternada y separados por una pieza de tela o de madera impregnadas de una disolución salina. Al cerrar el circuito, se generaba corriente de forma espontánea entre los extremos de la torre [78].

En esta parcela de la Química y la Física juegan un papel fundamental los estados de agregación de los componentes del *circuito eléctrico* pues las interfaces son de vital importancia para realizar un paso efectivo de la corriente. Es por ello que la electroquímica de sólidos añade una dificultad adicional al sistema [79].

I.3.1. El papel de la subred aniónica

Resulta habitual dar mayor importancia a los cationes que conforman los materiales cerámicos y atribuir las propiedades de estos a la disposición de los metales. Sin embargo, en el campo de la electroquímica de sólidos, en dispositivos bien conocidos como las baterías de litio o las pilas de combustible, así como en el tema principal de estudio de esta Tesis, la subred aniónica juega, por lo menos, un papel igual de importante.

En los últimos cinco años, en el campo de las baterías de ion-litio se ha estudiado qué ocurre con la subred aniónica del óxido cerámico que conforma el cátodo al insertar/extraer el litio en el proceso de carga/descarga [80]–[82]. Al extraer el Li^+ , durante el transcurso de la carga de la batería, se puede detectar, a través de técnicas como espectroscopía de

fotoemisión de Rayos X, difracción de neutrones o Microscopía electrónica de transmisión, la presencia del anión peróxido O_2^{2-} . Sin embargo, en el momento de la carga o de la inserción de Li^+ , esta especie de oxígeno desaparece. En el momento en el que el cátodo contiene al anión peróxido, este pasa a formar parte de la subred aniónica, coordinado a los metales pertinentes y distorsionando la estructura convencional [83]–[85].

Este hecho hace visible la importancia del cambio estructural en la eficiencia de la inserción/extracción de litio, que se debe a las alteraciones en la subred aniónica por la sustitución del anión óxido por el peróxido, existiendo entre los oxígenos una distancia correspondiente con un enlace covalente entre ellos. Esta nueva asociación entre aniones varía la subred aniónica en cada ciclo de carga y descarga de la batería, resultando en un nuevo mecanismo para el funcionamiento del cátodo. La presencia del anión peróxido se debe al proceso electroquímico, de modo que de nuevo se hace patente la complejidad y a la vez la importancia de la electroquímica de sólidos en esta clase de dispositivos.

Por otro lado, los aniones presentes en el cátodo de una pila de combustible tipo SOFC, que es el elemento que se encarga de la reducción del oxígeno, también representan un papel protagonista en el funcionamiento y la optimización del dispositivo. En términos de movilidad electrónica, es necesario que la estructura de bandas del material que conforma el cátodo permita la movilidad de los electrones generados en la reducción del oxígeno combustible. En este punto entra en juego la conductividad electrónica del óxido cerámico, que está íntimamente relacionada con la subred aniónica [86], [87] sí como con la catiónica.

En términos estructurales y de conducción iónica, la subred aniónica debe tener la disposición adecuada para generar los caminos de conducción más eficientes para transportar los aniones óxido hacia el ánodo. Esto ocurre gracias a las vacantes oxígeno ordenadas que han de tener los materiales óptimos para cátodos de SOFCs. De nuevo se refleja la importancia de los aniones en relación con los procesos electroquímicos que ocurren en los sólidos en este caso relacionado con la conductividad de los materiales.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en lo que a la inserción de oxígeno en cupratos para alcanzar el estado superconductor se refiere, la influencia de los procesos electroquímicos va a ser de vital importancia en lo que a propiedades eléctricas se refiere, así como a la posibilidad de inserción de especies de oxígeno distintas del óxido y a variaciones estructurales controladas a través del proceso electroquímico.

I.4. Motivación y objetivos de esta Tesis

Una vez expuestos los conocimientos básicos de los temas a tratar en el presente trabajo, así como el estado actual de los mismos; corresponde exponer la motivación y los objetivos a alcanzar a lo largo de esta Tesis Doctoral.

La principal motivación de este trabajo es conocer y explorar la relación entre la electroquímica y los cupratos superconductores, partiendo de lo ya estudiado para ampliar el conocimiento y arrojar luz sobre los aspectos que aún quedan por conocer. Se han expuesto a lo largo de este capítulo las dificultades que este tema entraña. Por un lado, y en lo que a la superconductividad respecta, es un reto el tratar de mejorar la T_c de un material con la aplicación de una técnica nueva o, si esto no fuera posible, mejorar el procedimiento de obtención en la línea de la “química verde” (menor gasto energético y menos generación de residuos). Por otro lado, en cuanto a la electroquímica, es un campo relativamente inexplorado en lo que a superconductores se refiere. El estudio del mecanismo de oxidación, de los parámetros que lo afectan y, en general, de las propiedades electroquímicas de un cuprato, supone un atractivo desafío.

Así pues, los objetivos de este trabajo se pueden englobar en los siguientes:

- ♦ La obtención de cupratos superconductores con una morfología y unas propiedades mecánicas óptimas que permitan el sometimiento a diversas condiciones electroquímicas.
- ♦ La caracterización electroquímica de los mencionados cupratos superconductores con el fin de conocer los procesos *redox* que se establecen en ellos con el paso de la corriente eléctrica.
- ♦ El estudio de las condiciones óptimas para la oxidación electroquímica de los cupratos ya caracterizados, incluyendo el diseño de una celda electroquímica y el ajuste de todos los parámetros puestos en juego para alcanzar el grado de oxidación óptimo.
- ♦ La caracterización a través de numerosas técnicas de los materiales obtenidos para evaluar los cambios estructurales, electrónicos y de las propiedades que la oxidación electroquímica ha producido.
- ♦ Exponer una serie de conclusiones acerca de la oxidación electroquímica de los materiales estudiados que sean de utilidad a la comunidad científica y aporten nuevos datos que puedan ayudar a comprender de algún modo cómo la electroquímica influye en las propiedades superconductoras.

En resumen, el fin último de este trabajo es obtener cupratos superconductores utilizando metodologías diferentes de las convencionales, más sencillas, económicas y “verdes”. Estas técnicas de oxidación/reducción pretenden mejorar las características de los superconductores ya conocidos y, paralelamente, tratar de incrementar su temperatura crítica.

Capítulo II. Técnicas experimentales

A lo largo del presente capítulo, se presenta un sumario de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los materiales obtenidos a lo largo de las diferentes etapas del trabajo. Se presenta así una breve descripción de la técnica, los principios físico-químicos en que está basada y un pequeño resumen sobre cómo se han tratado los datos obtenidos con cada una de ellas.

II.1. Síntesis a través del método cerámico y sinterización

Todos los materiales estudiados en este trabajo se han obtenido a través del método cerámico [88]. Este consiste en la mezcla mecánica en un mortero de ágata (también pueden utilizarse molinos de bolas automáticos) de los reactivos (óxidos u oxisales en general) en la cantidad estequiométrica adecuada para formar el material cerámico deseado. Obtenido un fino polvo homogéneo, se somete al tratamiento térmico necesario para que se forme la fase deseada a partir de los sólidos de partida. El mecanismo de obtención del material es la difusión a alta temperatura de los iones, que se asocian hasta formar la fase más estable en las condiciones termodinámicas aplicadas. Es habitual que el tratamiento requiera la realización de moliendas intermedias para mejorar el contacto entre los granos de los reactivos.

El método cerámico es muy versátil y permite la aplicación de diversas variables tales como la utilización de diversas atmósferas durante el proceso (inertes, reductoras u oxidantes) o la variación en las rampas de calentamiento, pudiendo utilizar métodos lentos de aplicación de temperatura o rápidos, tales como el enfriamiento rápido conocido como congelación o *quenching*, que permite obtener la fase obtenida a alta temperatura.

Para poder obtener pastillas densas del material es necesario llevar a cabo un proceso de sinterización. Para ello, en este trabajo, se tomaron cantidades de 0.5 g de muestra que se introducen en un troquel de 13 mm de diámetro y se aplica sobre el montaje una presión de 2 bar en una prensa hidráulica convencional. La muestra empastillada se introduce en un horno tipo mufla sobre una navecilla de alúmina cuya base se cubre con una pequeña cantidad del mismo material en polvo (así se evita que la pastilla se quede adherida a la alúmina). Se somete al tratamiento térmico adecuado, donde la temperatura se aproxima al punto de fusión, programando rampas de calentamiento y enfriamiento lentas (2.5 K/min). Para conocer el grado de sinterización del material en tanto por ciento (siendo el 100 % el material sin poros), se calcula la densidad de la pastilla obtenida (midiendo su masa y su volumen) y se halla el porcentaje frente a la densidad cristalográfica.

II.1. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (DRX) es una poderosa herramienta para obtener la estructura cristalina de un determinado material. Está basada en la dispersión elástica de los fotones de la radiación X al colisionar con los átomos de una red cristalina. La radiación monocromática dispersada que se encuentra en fase, da lugar a una interferencia constructiva, tal y como se muestra en la *Figura II.1*.

La ley que relaciona los parámetros presentados en mencionada figura es la llamada ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (II.1)$$

donde n es un número entero que indica el orden de difracción, λ es la longitud de onda de esta última, d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia medido con respecto al eje del plano.

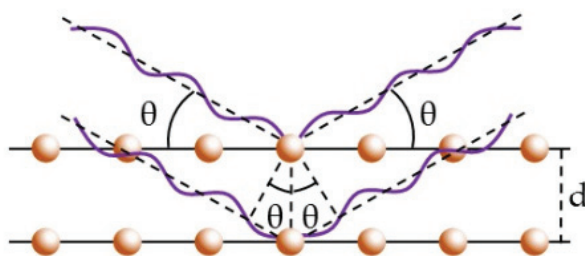


Figura II.1. Representación de la incidencia de la radiación X sobre una red cristalina formada por dos planos separados una distancia d . El ángulo de incidencia de la radiación se denomina θ y es el mismo con el que sale dispersada la radiación.

Así, variando el ángulo θ se pueden obtener múltiples valores de distancias interplanares que son características de una determinada estructura de un material concreto.

A lo largo de este trabajo, se han utilizado dos difractómetros de rayos X pertenecientes al Centro de Asistencia a la Investigación de Rayos X de la Universidad Complutense. El primero de ellos es un equipo *PANalytical X'PERT POWDER*. Su configuración geométrica es θ/θ y su óptica tipo Bragg-Brentano de rendijas fijas con monocromador secundario y detector sellado de Xenón. Permite girar las muestras mientras se miden con el fin de mejorar la estadística de la medida. Únicamente está diseñado para la medida de materiales en forma de polvo o polvo prensado. Su objetivo es realizar medidas rutinarias para un análisis estructural inicial. El segundo equipo utilizado es un difractómetro *PANalytical modelo X'Pert PRO ALPHA1*, mucho más versátil y sensible. Posee un goniómetro vertical con configuración $\theta-2\theta$ y un monocromador primario curvo de germanio. La fuente de Rayos X (en este caso tubo de cobre) puede situarse de forma previa o posterior al monocromador, lo que permite trabajar con diversas configuraciones. Este equipo permite realizar difractogramas donde la relación señal/ruido es mucho más pequeña que en el anterior y, por tanto, la resolución es mucho mayor [89].

Las muestras en polvo o en pastilla de polvo prensado, se colocan para su medida sobre el portamuestras (una placa de vidrio o metálica) asegurando un alineamiento de la parte superior de la muestra con la zona de incidencia del haz. Si se trata de polvo y si la muestra lo permite, se puede realizar una suspensión en acetona que, al evaporarse el disolvente dejará depositado el polvo de forma uniforme sobre la placa. En el caso de una pastilla, se coloca en el fondo del portamuestras un poco de plastilina y la pastilla sobre este. A continuación, se compacta con ayuda de una superficie lisa y rígida hasta que la altura de la pastilla sea igual a la del portamuestras.

A la hora de tratar los datos obtenidos de estos experimentos, se han utilizado cuatro *softwares*. El primero de ellos es el *HighScore X'Pert PANalytical* equipado con una base de datos cristalográfica para realizar a través de una comparación, una primera identificación de las fases presentes en el difractograma obtenido experimentalmente [90]. El segundo es el paquete *FullProf Suite* que permite un análisis muy detallado de los datos obtenidos, así como la simulación de patrones, la representación de estructuras, la elaboración de refinamientos Rietveld (cálculos comparativos de una estructura simulada con respecto a una experimental) y, entre otras muchas cosas, cálculo y representación de estructuras magnéticas [91] [92]. A la hora de representar la estructura cristalina obtenida gracias a los datos de DRX, se ha utilizado el software *VESTA* [93]. Por último, para la representación de los datos finales se ha utilizado el programa de cálculo y edición de gráficos *OriginPro 8* [94].

II.2. Difracción de neutrones

La difracción de neutrones es una potente técnica de determinación estructural. Mientras que los Rayos X interactúan con la nube electrónica de los átomos, los neutrones interactúan con los núcleos. De este modo con el uso de neutrones pueden detectarse elementos ligeros (lo que no es posible mediante DRX), también se puede discriminar entre elementos e incluso isótopos (en función de su longitud de dispersión) y estudiar las estructuras magnéticas (ya que el momento magnético del neutrón es distinto de 1) [95]. Esta técnica presenta ciertas desventajas como la necesidad de emplear una gran cantidad de muestra o la difícil accesibilidad a la técnica, pues se requiere de una instalación con un reactor nuclear.

Para el trabajo desarrollado en esta Tesis, se requirió difracción de neutrones para caracterizar desde el punto de vista estructural algunas de las muestras y poder localizar la posición del oxígeno, así como cuantificarlo. Para llevar a cabo los experimentos deseados, se enviaron propuestas científicas del experimento al Instituto Laue Langevin (ILL, en Grenoble, Francia) para la línea D2B [96]. El difractómetro del que dispone esta línea permite en tiempos muy cortos realizar experimentos de difracción de muy alta resolución. Posee 128 detectores separados a 1.25° . Está, asimismo, provisto de un detector 2D que permite resolver estructuras de pequeñas cantidades de muestra.

Para esta técnica es necesario introducir las muestras en polvo en los portamuestras, unos cilindros de vanadio con un cabezal para su ajuste en el equipo.

Para el tratamiento de los datos obtenidos se utilizaron, de nuevo, los programas *FullProf Suite*, *VESTA* y *OriginPro 8*.

II.3. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) hace incidir sobre la muestra a analizar un haz de electrones que interactúa con la materia y permite la toma de imágenes de su superficie. Al incidir los electrones en la materia e interactuar con ella, su energía decae y es interpretada por los detectores del dispositivo. Normalmente se utilizan los electrones secundarios que se obtienen al haber incidido el haz con la zona más cercana al núcleo atómico de las partículas de la superficie, haciendo que escapen de la muestra electrones internos (los llamados secundarios) que escapan de la superficie con una energía inferior a 5 eV. La detección de estos se utiliza para conseguir imágenes de las muestras de alta resolución. Pero también son de gran utilidad los electrones retrodispersados, que se producen al chocar el haz directamente con el núcleo atómico, saliendo dispersado con una energía proporcional al número atómico del elemento. Estos electrones dan lugar a imágenes donde el contraste se traduce en los números atómicos de los elementos que componen la muestra [97].

En el presente trabajo se ha utilizado el microscopio *JEOL JSM 6335F* (ver *Figura II.2*) situado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (Madrid). Este dispone de detector de electrones secundarios y retrodispersados. Permite utilizar energías de entre 1 y 15 kV y dispone de detector XEDS (que se detallará en el epígrafe posterior). Permite una amplificación desde 10x a 50000x, lo que permite la visualización de muestras nanométricas [98].

La preparación de la muestra es más compleja que en los casos anteriores, pues debe ser capaz de conducir el haz de electrones incidente. Para ello, se coloca la muestra sobre el porta muestras (un cilindro de latón) adherida con cinta de grafito (puesto que es necesario que

esté inmóvil por la utilización de vacío en el interior del microscopio). Si la muestra no es suficientemente conductora, es necesario metalizarla por deposición catódica de oro o de grafito en una metalizadora. Por estos motivos, la muestra suele deteriorarse bien por la metalización o bien por quedar adherida al portamuestras.



Figura II.2. Imagen del microscopio SEM JEOL JSM 6335F del Centro Nacional de Microscopía Electrónica [98].

Para el manejo del microscopio se utiliza el *software* INCA que permite la modificación de algunos parámetros instrumentales, así como la toma de imágenes y análisis.

II.4. Microanálisis por dispersión de energías de Rayos X

Esta técnica, más conocida por sus siglas XEDS, está normalmente asociada a un microscopio electrónico. Cuando el haz de electrones del microscopio que se mencionaba en el epígrafe anterior, arranca de la muestra un electrón secundario, el sólido debe retornar a un estado de equilibrio. Esto puede llevarlo a cabo de dos modos: emitiendo otro electrón de una capa externa (electrón *Auger*) o un fotón de Rayos X. Esta última situación es la que compete a esta técnica [97]. La energía del fotón emitido está directamente relacionada con la masa atómica de los elementos que contiene la muestra, de modo que se puede obtener un espectro de dispersión de Rayos X característico de esta muestra y semicuantificable. Así, se podrá calcular la composición de la muestra de un modo semicuantitativo, pues la comparación entre energías y tipos de átomos está basada en patrones individuales para cada elemento y no es posible realizar medidas de todas las combinaciones posibles de átomos. Sin embargo, la información proporcionada por el XEDS es muy valiosa y su cuantificación, tomada con cautela, sirve para corroborar los datos obtenidos por técnicas analíticas cuantitativas.

El analizador del que dispone el microscopio SEM detallado en el epígrafe anterior, es el modelo *X-Max* de 80 mm² de *Oxford*. Permite registrar espectros de entre 127 y 5.9 keV [98].

El mismo programa informático para obtener las imágenes (*INCA*) permite la programación y cuantificación de los espectros de dispersión de Rayos X.

II.5. Análisis volumétrico: yodometría

Una de las técnicas más accesibles a la hora de conocer los estados de oxidación de los metales que contiene una muestra y, por tanto, calcular el contenido de oxígeno, es a través de valoraciones analíticas. Se trata de una técnica normalmente accesible en los laboratorios, aunque debe complementarse con otras técnicas, por ejemplo espectroscópicas. Como toda técnica química analítica, es necesario ser muy cuidadoso en su desarrollo y realizar repeticiones para ponderar los valores obtenidos.

En este trabajo, se ha utilizado una yodometría (volumetría donde el yodo es el agente a valorar) para calcular las proporciones de Cu^{2+} y Cu^{3+} presentes en la muestra partiendo del trabajo descrito por Harris [99]. A continuación, se detalla el proceso experimental y los cálculos necesarios para una muestra de 0.15 g de masa aproximadamente, a modo de ejemplo.

En un matraz Erlenmeyer con una entrada para gases se disponen aproximadamente 0.15 g del cuprato anotando la masa exacta introducida.

Se introduce N_2 en el matraz.

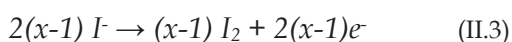
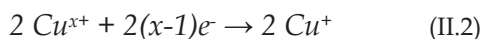
Se añaden 10 ml de HCl 1 M y 10 ml de NaI 0.7 M mezclados entre si previamente.

Se adicionan 10 ml de H_2O y se agita la mezcla hasta la disolución total del cuprato.

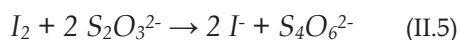
Se añade una punta de espátula de almidón que actúa como indicador visual, decolorándose la disolución.

Se comienza a valorar con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.03 M hasta el punto de equivalencia.

En este proceso tienen lugar dos reacciones. Antes de la valoración todo el cobre se reduce a Cu^+ y el I a I_2 según las reacciones que siguen:

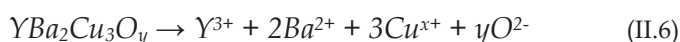


La reacción de valoración es la siguiente:



Para calcular la cantidad de Cu^{2+} y Cu^{3+} de partida es necesario realizar dos ecuaciones e igualarlas.

La primera de ellas simplemente se obtiene a través del peso molecular del compuesto y de la masa de este a valorar. En este trabajo esta técnica será válida para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ y el La_2CuO_y . Para el primero de ellos:



Obteniendo de la ecuación (II.6) el valor de y :

$$2y = 3 + 4 + 3x \Rightarrow y = (7 + 3x)/2 \quad (\text{II.7})$$

De este modo, teniendo en cuenta lo anterior, se calcula el peso molecular del YBaCuO y los moles de Cu^{x+} :

$$P_m \text{ YBCO} = 88.9 + 2 \cdot 137.2 + 3 \cdot 63.5 + [(7 + 3x)/2] \cdot 16 \quad (\text{II.8})$$

$$\text{Moles } \text{Cu}^{x+} = \frac{3 \cdot m_{\text{YBCO}}}{554 + [(7 + 3x)/2] \cdot 16} \quad (\text{II.9})$$

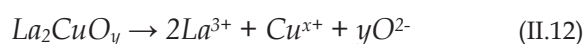
La segunda ecuación que se debe obtener para igualar con (II.9) es válida para todos los cupratos y se obtiene de considerar lo descrito en las ecuaciones (II.4) y (II.5):

$$\text{Moles } \text{Cu}^{x+} = V_{\text{S}_2\text{O}_3^2-} \cdot 0.03 \cdot (x-1) \quad (\text{II.10})$$

Igualando (II.9) y (II.10) se obtiene la ecuación para poder calcular x , el estado de oxidación medio del cobre, que permite conocer las cantidades de Cu^{2+} y Cu^{3+} presentes en la muestra.

$$\frac{3 \cdot m_{\text{YBCO}}}{554 + [(7 + 3x)/2] \cdot 16} = V_{\text{S}_2\text{O}_3^2-} \cdot 0.03 \cdot (x-1) \quad (\text{II.11})$$

Del mismo modo, se procede para calcular la equivalente ecuación para el La_2CuO_y :



$$y = (6+x)/2 \quad (\text{II.13})$$

$$P_m \text{ LCO} = 2 \cdot 138.9 + 63.5 + [(6+x)/2] \cdot 16 \quad (\text{II.14})$$

$$\text{Moles } \text{Cu}^{x+} = m_{\text{LCO}} / (389.3 + 8x) \quad (\text{II.15})$$

E igualando con la ecuación (II.10):

$$m_{\text{LCO}} / (389.3 + 8x) = V_{\text{S}_2\text{O}_3^2-} \cdot 0.03 \cdot (x-1) \quad (\text{II.16})$$

La valoración para cada muestra se repite tres veces y se promedia el valor obtenido. El mayor inconveniente de esta técnica es que es destructiva, de modo que la muestra no se puede recuperar.

En cuanto al soporte utilizado, en este trabajo se ha diseñado para los cálculos una hoja de *Microsoft Excel* para obtener los resultados numéricos de un modo más rápido y eficaz, con menor probabilidad de error.

II.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

Esta técnica más conocida por sus siglas en inglés ESCA (*Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis*) o XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) está dedicada al estudio químico de superficies (primeros 10 nm), dando a conocer los elementos presentes, su estado de oxidación y su entorno químico. Se trata de una técnica semicuantitativa con un error < 10% que en este trabajo sirve de apoyo a las técnicas volumétricas y difractométricas.

Su fundamento teórico está basado en el efecto fotoeléctrico, pues se hace incidir un fotón de radiación X sobre la muestra, produciéndose una transferencia de energía a un electrón de un orbital interno de un átomo de la muestra. Para que este electrón sea liberado, la frecuencia del fotón incidente debe superar la frecuencia umbral de dicho electrón.

$$E_B = h\nu - E_c \quad (\text{II.17})$$

siendo E_B la energía de enlace del electrón, $h\nu$ la energía del fotón y E_c la energía cinética con la que sale el electrón del átomo. El parámetro que se registra por XPS es la energía cinética del electrón [100], [101].

La irradiación de una muestra también puede dar lugar a la emisión de electrones *Auger* tal y como se indicaba en el *Epígrafe II.4*, cuya energía es independiente de la energía de la

radiación incidente. Las dos situaciones, la del fotoelectrón y la del electrón *Auger* se muestran esquemáticamente en la *Figura II.3* a y b respectivamente.

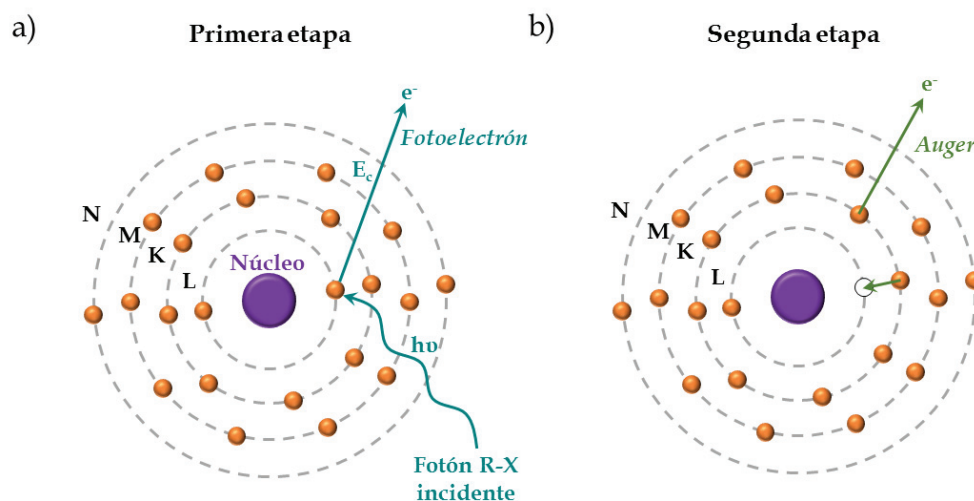


Figura II.3. Diferencia entre un fotoelectrón generado por la radiación X incidente y un electrón Auger generado como consecuencia de la primera etapa. En a) se muestra como un fotón incide sobre un electrón del borde L y consigue que este se libere con una determinada energía cinética (E_c). En b) aparecen los sucesos que ocurren tras la salida de un fotoelectrón, donde un electrón del borde K pasa a ocupar la posición interna libre y, como consecuencia, se emite un segundo electrón llamado Auger.

Para el presente trabajo se contó con la colaboración del grupo español del ESRF (*Spline*), realizando las medidas en el equipo del laboratorio de apoyo de la línea española *BM25-SpLine*. Este equipo cuenta con una fuente de Rayos-X dual de Al y Mg no monocromática. En este caso se utilizó la de Mg, con una energía de fotón de 1253.6 eV. La cámara de medición dispone de ultra alto vacío estándar ($1 \cdot 10^{-10}$ mbar) [102]. La penetración del haz se encuentra en un rango de 3 a 5 nm, dependiendo de la absorción de las especies que integren la muestra.

Las muestras se colocan en los portamuestras, placas de molibdeno donde se adhieren con cinta de cobre las muestras en forma de pastilla. Antes de introducirlas en la cámara de ultra alto vacío, se mantienen 12 h a $1 \cdot 10^{-8}$ mbar en la pre-cámara, para asegurar que las muestras pueden alcanzar esos valores de vacío y que no están contaminadas con especies adsorbidas que impiden la aplicación de bajas presiones.

Para el tratamiento de los datos se utilizó el *software* Fityk que dispone de las funciones de ajuste típicas de XPS y permite realizar las deconvoluciones pertinentes a los picos de los espectros. La función utilizada para el ajuste del *background* es tipo *Shirley* y los picos se han ajustado según funciones *Voigt*. Para representar los datos obtenidos de los cálculos, se utilizó también *OriginPro 8*.

II.7. Medidas de resistencia eléctrica

Para determinar las propiedades superconductoras de los materiales obtenidos a lo largo de este trabajo, resultan de gran importancia las medidas de su resistencia en función de la temperatura. Esta propiedad no es sencilla de medir al igual que otras muchas propiedades de transporte. Es necesario realizar sobre la muestra en forma de pastilla una serie de contactos eléctricos que se mantengan adheridos y dando señal eléctrica con el descenso de temperatura, pues la medida comienza a temperatura ambiente y se van registrando los valores de resistencia con el descenso de T. Para minimizar los errores asociados a los

contactos eléctricos, se dispone de un porta muestras (*puck*) que presenta unas puntas que se acercan a la muestra por el ajuste de unos tornillos y, simplemente por presión, establecen contacto eléctrico; habitualmente hemos utilizado el procedimiento denominado de las cuatro puntas (I^+ , I^- , V^+ y V^-). Este *puck*, que se muestra en la *Figura II.4*, evita el tener que realizar contactos con hilo de cobre, pintura de plata y soldadura con estaño, que es, obviamente, mucho más complicado experimentalmente.

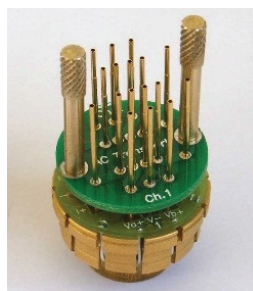


Figura II.4. Puck para las medidas de resistencia eléctrica que establece el contacto eléctrico por presión sobre la muestra en forma de pastilla.

Son de gran importancia para este tipo de medidas tanto la morfología como la pureza de la muestra, pues debe existir un buen contacto entre los granos del polvo sinterizado, sin aparecer impurezas en la zona intergranular.

Para las medidas de resistencia eléctrica realizadas en esta Tesis, se ha utilizado un equipo *PPMS* (de sus siglas en inglés *Physical Properties Measurement System*) de *Quantum Design*, realizando medidas cada 1 K y manteniendo la intensidad automática. Este equipo se encuentra en el CAI de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid [103]. El *PPMS* es un dispositivo criogénico donde, distintas camisas por las que circulan N_2 líquido en la zona más externa y He líquido en la zona más cercana a la muestra, permiten alcanzar y mantener temperaturas cerca de 2 K.

En cuanto a los datos obtenidos, han sido tratados con el *software OriginPro 8*.

II.8. Medidas de susceptibilidad magnética

Las propiedades magnéticas de una muestra proporcionan información muy valiosa acerca de su naturaleza y estructura magnéticas. El magnetismo de un material se mide con ayuda de un magnetómetro: un dispositivo que incorpora en su interior un anillo superconductor que, gracias al efecto Josephson, genera un flujo magnético constante que actúa sobre la muestra, creando en esta una respuesta magnética (magnetización) [98]. Los magnetómetros disponen al igual que el *PPMS* de la tecnología suficiente para alcanzar temperaturas del helio líquido y también pueden llevar acoplados hornos para estudios a altas temperaturas.

En este trabajo, se ha utilizado un *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*) de la marca *Quantum Design* modelo *MPMS-XL*. Los equipos *SQUID* son los más sensibles para la realización de medidas magnéticas. Este permite aplicar campos de hasta 7 T y temperaturas de entre 2 y 400 K [104], [105]. Las medidas realizadas para este trabajo se han programado con campos bajos (10 Oe) en modo FC y ZFC. Estos modos (*Field Cooled* y *Zero Field Cooled*) de trabajo significa aplicar campo y medir al descender la temperatura (FC) o no aplicar campo y medir en el enfriamiento (ZFC). Los datos obtenidos en cada uno de los

modos dan lugar a diferente información acerca de la muestra. El enfriamiento con campo da lugar a un congelamiento de los momentos magnéticos mientras que sin campo la saturación magnética se hace más elevada.

Las muestras se introducen en la caña de medida dentro de una cápsula plástica en el centro del magnetómetro. Muestras de decenas de miligramos son suficientes, dada la elevada sensibilidad del dispositivo.

Para tratar los datos obtenidos de los experimentos, se ha utilizado de nuevo el programa de cálculo *OriginPro 8*.

II.9. Técnicas electroquímicas

En este epígrafe se pretende dar una idea general de los componentes esenciales de una celda electroquímica, así como de las técnicas utilizadas desde el punto de vista teórico, más allá de los aspectos puramente técnicos.

II.9.1. Celdas electroquímicas: componentes y parámetros a tener en cuenta

Se entiende por celda electroquímica el dispositivo en el cual tiene lugar una reacción electroquímica donde el paso de la corriente eléctrica produce una variación determinada en una especie química o viceversa, un cambio químico genera corriente eléctrica de forma espontánea.

Se podría describir la celda electroquímica más sencilla como un sándwich donde en el centro se coloca un conductor iónico y en los dos lados de este último dos conductores electrónicos [106]. Cabe mencionar brevemente que un conductor iónico es cualquier sustancia que es capaz de conducir la corriente eléctrica gracias a la movilidad de los iones que contiene. Este es el caso de disoluciones de electrolitos, sales fundidas, sólidos iónicos conductores y cristales dopados. Por otro lado, un conductor electrónico es un material que conduce la electricidad gracias a que presenta en su estructura electrónica electrones o huecos móviles. En este grupo de conductores se engloban los metales, algunos óxidos y sulfuros inorgánicos, semiconductores y materiales orgánicos y polímeros conductores.

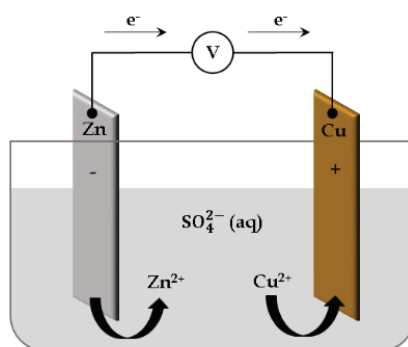
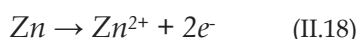


Figura II.5. Esquema de una celda electroquímica sencilla. En el electrodo positivo se encuentra una lámina de cobre y en el negativo una de cinc. El electrolito común es una disolución acuosa de una sal soluble [106].

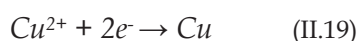
Así, se puede constituir la celda electroquímica más sencilla al sumergir dos metales diferentes en una disolución iónica y conectando los dos primeros entre sí a través de un cable (ver Figura II.5). Si se desean obtener datos sobre lo que ocurre entre los dos metales, se

debe colocar en el elemento que los une un voltímetro que registre la diferencia de potencial (E) existente entre los metales. Este potencial se denomina potencial de celda o fuerza electromotriz y se representa como ΔE .

La corriente eléctrica puede cruzar las interfaces conductor electrónico/conductor iónico gracias a que tiene lugar una reacción electroquímica. Esta ocurre en la región entre los dos tipos de conductores llamados electrodos. El conductor iónico se denomina electrolito. Así, en el caso expuesto en la *Figura II.5*, en el electrodo del Zn ocurre la reacción:



mientras que en el otro electrodo en la interfaz del Cu la reacción es:



Se denomina reacción electroquímica de oxidación aquella en la que quedan electrones libres. En el caso que se está tomando como ejemplo sería la correspondiente a la *Ecuación II.18*. Por el contrario, cuando una reacción electroquímica requiere electrones para tener lugar se denomina reacción de reducción (*Ecuación II.19*). El electrodo donde ocurre la reducción se llama cátodo y en el que sucede la oxidación, ánodo.

Cada reacción electroquímica ocurrida en un electrodo se denomina semirreacción, dando lugar la suma de las dos semirreacciones a la reacción global de la celda. Igualmente, cada semirreacción lleva asociado un valor de diferencia de potencial y la suma de los dos potenciales da lugar al ΔE del proceso. Si $\Delta E < 0$ la reacción requiere que se aplique corriente para producirse. Por el contrario, si $\Delta E > 0$ la reacción ocurre de forma espontánea y genera por si misma energía que puede ser utilizada para múltiples usos (por ejemplo, la batería de los automóviles) [106]. El potencial de una celda puede calcularse de un modo sencillo a través de la ecuación de Nerst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{II.20})$$

donde E es el potencial de la celda, E^0 es el potencial termodinámico estándar calculado para dicha celda, F la constante de Faraday y a las actividades de las diferentes especies.

Si en la posición del voltímetro en la *Figura II.5* se coloca además un amperómetro también se pueden registrar valores de intensidad de corriente (i). Por ello, los instrumentos que suelen utilizarse para este tipo de experimentos son potenciostatos/galvanostatos, que permiten tanto aplicar como registrar ambas magnitudes.

Una característica intrínseca de las celdas electroquímicas es el potencial de equilibrio o potencial a circuito abierto (*Open Circuit Voltage* por sus siglas en inglés). Este valor característico de cada celda representa la diferencia de potencial para la cual no pasa corriente a lo largo de los electrodos porque el potencial aplicado y el generado se encuentran

en equilibrio, se anulan. Dicho de otro modo, es el potencial para el cual la intensidad de corriente registrada es nula.

Sin embargo, las celdas reales difieren de las antes expuestas con el fin de comprender los conceptos electroquímicos básicos. Existe un fenómeno que altera la diferencia de potencial durante el funcionamiento de la celda electroquímica. Se trata de la polarización, cuyo efecto es el de aumentar el ΔE debido a alteraciones en la celda con el transcurso del tiempo. Por ejemplo, en la celda descrita en la *Figura II.5*, suponiendo que dicho sistema se mantuviera en funcionamiento durante un largo período de tiempo, los metales acabarían perdiendo una parte significativa de su masa, alterándose por tanto las interfaces electrodo-electrolito y variando irremediablemente el valor del ΔE . Este es el motivo principal que determina que las baterías tengan un tiempo de vida limitado.

Existen tres tipos de polarización provenientes de tres causas diferentes. La polarización óhmica o de resistencia se debe a una caída óhmica en la interfaz electrodo-electrolito, es decir, una caída de la diferencia de potencial por efecto de la formación, por ejemplo, de capas de precipitados en torno al electrodo. De este modo existe un sobrepotencial entre los dos electrodos debido a la polarización óhmica en uno de ellos. El segundo tipo de polarización se denomina de activación, y está relacionada con la cinética de la reacción electroquímica. Así, tal y como describe la ley de Tafel (que se tratará más adelante), con el tiempo la intensidad de corriente de la celda decae exponencialmente. Este efecto provoca una caída de la diferencia de potencial y, por tanto, se suma a las contribuciones de la polarización. Por último, la polarización de concentración es la más intuitiva, pues se produce por el consumo de las especies activas electroquímicamente con el paso del tiempo [107]. Se pueden asignar las polarizaciones de activación y de concentración a los electrodos, mientras que la óhmica se localiza en la celda entera.

Las celdas electroquímicas básicas, que se acaban de describir, están compuestas de dos electrodos. Lo más habitual es que solamente una de las semirreacciones sea de interés para el experimento, mientras que la otra únicamente sirve para completar el circuito. De este modo se suele hablar de electrodo de trabajo, aquel en el que ocurre la reacción de interés, y electrodo de referencia. Este último, además de provocar la segunda semirreacción de la celda, tiene otra función, que consiste en generar una diferencia de potencial con el electrodo de trabajo para que pueda ser medida.

No obstante, con el fin de evitar en gran parte los efectos de la polarización, se suele utilizar una celda de tres electrodos, tal y como se muestra en la *Figura I.16*. Así, las dos funciones del electrodo de referencia se separan: el electrodo de referencia mantiene su función como medio para medir la diferencia de potencial con el electrodo de trabajo, y el nuevo electrodo, llamado electrodo auxiliar o contraelectrodo, se encarga de dar lugar a la segunda semirreacción de la celda [106].

La configuración de la celda con tres electrodos conduce a la desaparición de la polarización óhmica. El nuevo potencial de la celda se calcula mediante la suma del ΔE y el potencial del electrodo de referencia medido frente al electrodo estándar de hidrógeno.

El electrodo auxiliar suele ser un metal noble (típicamente oro o platino) o un carbono vitrificado con una superficie igual o mayor que la del electrodo de trabajo. En él ocurre una de las semirreacciones según el mecanismo descrito en la *Figura II.7*. El electrodo de trabajo debe contener la sustancia cuya reacción electroquímica es el objetivo del experimento electroquímico. En él, ocurre la semirreacción deseada, cerrando así el circuito.

En cuanto al electrodo de referencia, se trata de un dispositivo delicado, en cuyo interior se encuentra una especie estable en contacto con un electrolito. En este electrodo ocurre la reacción electroquímica de los elementos que contiene a un potencial fijo que sirve como referencia para la medida del potencial del electrodo de trabajo.

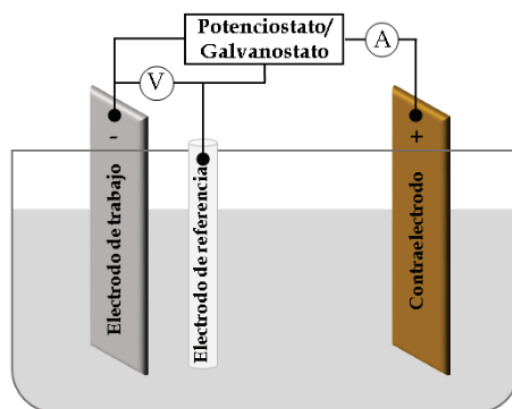


Figura II.6. Representación esquemática de una celda de tres electrodos y las conexiones que existen en ella.

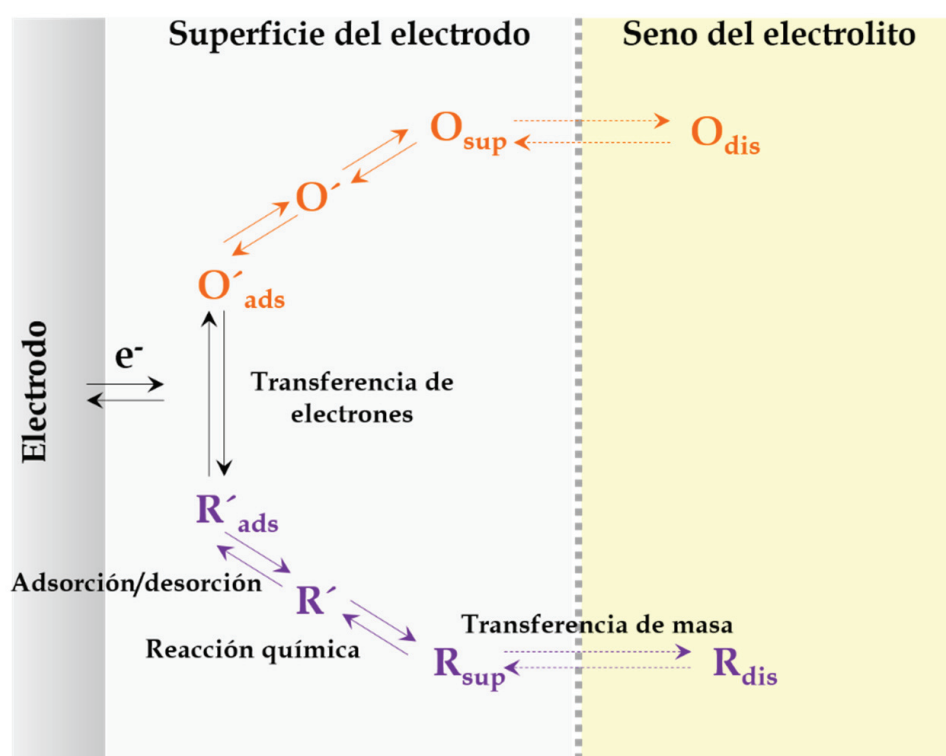


Figura II.7. Mecanismo según el cual las especies reducidas (R) u oxidadas (O) se desplazan hasta la superficie del electrolito y adsorbidas en él ceden o aceptan electrones [107].

Existen numerosos tipos de electrodos de referencia. Todos ellos tienen una configuración común: se trata de cilindros de vidrio o teflón en cuyo interior se aloja otro cilindro menor que contiene la especie susceptible de ser oxidada/reducida. Entre los dos cilindros se encuentra una disolución compatible con la reacción electroquímica y que la favorece. En la terminación del cilindro grande, se encuentra un diafragma (normalmente un pequeño disco de alúmina porosa) que permite el contacto directo con el electrolito de la

celda. Los electrodos de referencia más utilizados se van a describir brevemente a continuación [108], [109]:

♦ Electrodo normal de hidrógeno

Este electrodo tiene una importancia especial dentro de los electrodos de referencia pues su potencial se ha tomado como cero absoluto para referenciar todos los potenciales de reducción estándares de todas las semirreacciones posibles. Está formado por una pequeña lámina de platino sobre la cual se burbujea hidrógeno gas en el seno de una disolución ácida.

♦ Electrodo de calomelanos

Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de su cloruro insoluble, Hg_2Cl_2 , sumergido en una disolución de cloruro potásico. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. Permite trabajar en disoluciones electrolíticas ácidas y neutras. Su potencial frente al electrodo normal de H_2 es 0.242 V.

♦ Electrodo de plata/cloruro de plata

Está compuesto por un hilo de Ag recubierto de AgCl , generalmente mediante electrodeposición, en una solución de NaCl o KCl . Este electrodo es el más utilizado para trabajar en medio ácido y neutro, aunque no permite su utilización en medios alcalinos. Su potencial frente al electrodo normal de H_2 es 0.250 V.

♦ Electrodo de mercurio/óxido de mercurio

Este electrodo está formado por una cápsula de vidrio que contienen Hg y HgO en contacto. El Hg tiene contacto eléctrico con la conexión del electrodo gracias a un hilo de platino. La cubierta exterior de este electrodo es de teflón, y el electrolito es KOH o NaOH 1M. Aunque este electrodo es menos conocido, es el único que permite trabajar en medios fuertemente alcalinos. Su potencial frente al electrodo normal de H_2 es 0.140 V.

Cada electrodo de referencia presenta un potencial estándar con respecto al normal de hidrógeno que se debe al potencial de la reacción electroquímica que ocurre en su interior. De este modo, el potencial de la celda queda expresado como:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{trabajo}} - \Delta E_{\text{referencia}} \quad (\text{II.21})$$

II.9.2. Ciclovoltamperometrías: ¿qué información aportan?

La ciclovoltamperometría (CV de forma abreviada) es una técnica electroquímica muy poderosa que proporciona una elevada cantidad de información acerca del proceso de reducción-oxidación (*redox*) que está teniendo lugar en la celda electroquímica.

El propio nombre de la técnica indica que se trata de una medida (*-metría*) de la diferencia de potencial (*-volt-*) y de la intensidad de corriente (*-ampero-*) de un modo cíclico (*ciclo-*) [106]. La tercera magnitud que juega un papel importante en una CV es el tiempo, de modo que se puede considerar que esta técnica depende directamente de tres variables: E, i y t. Una voltametría en general (ya sea cíclica o no) tiene como objetivo principal conocer en detalle los mecanismos de los procesos que tienen lugar en el electrodo de interés de la celda electroquímica. Más aún, esta técnica proporciona datos cinéticos y termodinámicos de los procesos que tienen lugar en la celda.

Las CVs suelen llevarse a cabo en una celda electroquímica con 100 ml de electrolito como máximo en el cual está presente una única especie electroactiva. La celda de tres electrodos contiene en su electrodo de trabajo el compuesto objeto de estudio. El modo de trabajo es relativamente sencillo. Tras el montaje y la conexión de la celda al potenciostato, se mantiene en reposo hasta la estabilización de su OCV. A continuación, se programan con una velocidad de barrido determinada (E/t), unas rampas de diferencia de potencial hasta un valor determinado y el retorno correspondiente hasta un valor deseado de diferencia de potencial (ver *Figura II.8*). Durante todo el proceso se registran valores de E frente a i , lo que construye un gráfico tal y como se muestra en la *Figura II.8*.

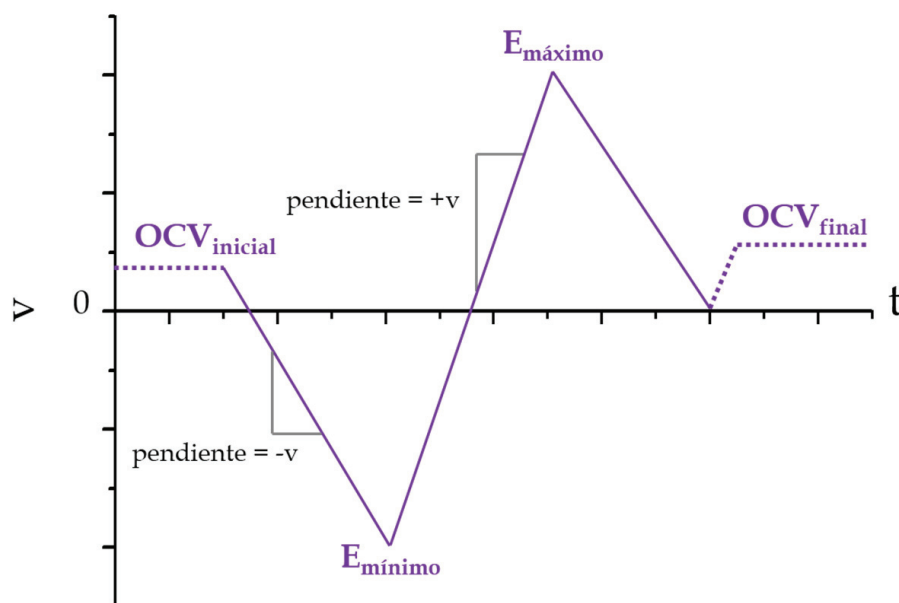


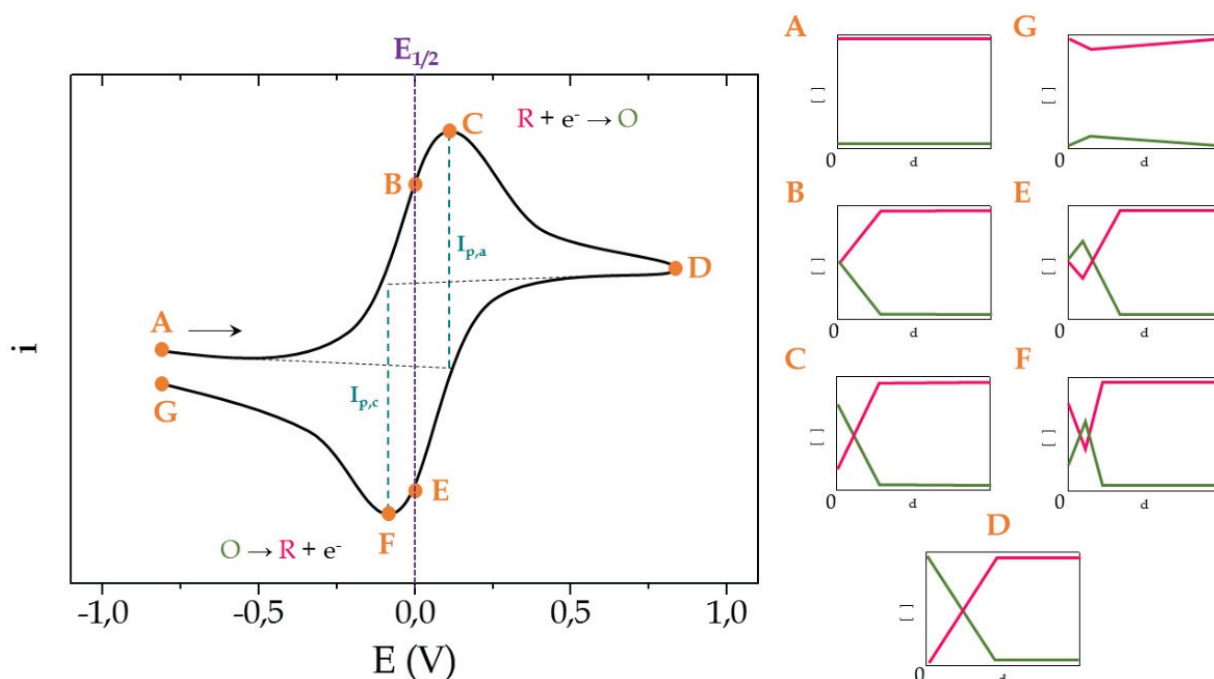
Figura II.8. Esquema de un ejemplo de planificación de una CV. La pendiente de las rampas da lugar a las velocidades de barrido.

En el gráfico representado a la izquierda en la *Figura II.9* se ilustra la forma de una CV donde una especie reducida (R) se oxida (O) y se vuelve a reducir al terminar el ciclo. El potencial $E_{1/2}$ o potencial de media onda, es el punto medio entre los puntos C y F, es decir, el punto medio entre los potenciales de los picos de oxidación y de reducción (ver más abajo la *ecuación I.6*, derivada de la *ecuación de Nerst*, II.22). Estos picos aparecen a potenciales diferentes debido a la histéresis que sufre la celda por la existencia de sobretensión. Este concepto hace referencia a una variación experimental en el potencial de una semirreacción con respecto al valor termodinámico esperado. La causa de la aparición de la sobretensión es la variación de concentración de especies electroactivas en el entorno del electrodo y a aspectos cinéticos relacionados con la difusión de las especies hacia los electrodos. El potencial de media onda es un valor cualitativo de la CV, puesto que es característico de la semirreacción que se está estudiando [110].

$$E_{1/2} = E_0' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{red}}{D_{ox}} \quad (II.22)$$

donde $E_{1/2}$ es el potencial de media onda, E_0' es el potencial formal de la celda, F la constante de Faraday y D los coeficientes de difusión.

Los gráficos que aparecen a la derecha en la Figura II.9 representan la cantidad de especie reducida y oxidada en cada punto marcado en la CV en relación a la distancia del electrodo en un primer ciclo. De este modo se puede observar cómo en el punto inicial A, la concentración de la especie reducida es máxima y constante a lo largo de la celda y la de la especie oxidada es nula. Al llegar al potencial $E_{1/2}$ (punto B), ambas especies poseen la misma concentración en la superficie del electrodo, mientras que al alejarse del mismo la situación retorna a la que se tenía en el punto A. En el punto C se aprecia cómo en la superficie del electrodo y en sus inmediaciones la concentración de la especie oxidada es mayor que la de la reducida, puesto que el potencial aplicado equivale al del pico catódico. Esta situación se acentúa en D, donde hasta una distancia elevada del electrodo permanece la mayor concentración de la especie oxidada. Siguiendo en la CV, la gráfica conduce hacia el pico anódico, por lo que tendrá que disminuir la concentración de la especie oxidada tal y como se observa en E. Sin embargo, la situación en este punto comparada con la del punto equivalente B se diferencia en una mayor presencia de la especie oxidada en las inmediaciones del electrodo, consecuencia de haber pasado por el pico anódico. En F se puede observar una situación parecida, puesto que, a pesar de partir de una concentración mayor de la especie reducida, esta decae en las inmediaciones del electrodo, donde predomina aun la especie oxidada. Finalmente, al acabar el ciclo, en G se observa una situación similar a A salvo por el leve decaimiento de la concentración de la especie reducida



con el consiguiente aumento de la especie oxidada en las cercanías del electrodo.

Figura II.9. Representación de una CV modelo con los puntos más significativos señalados en naranja. A la derecha se muestra la concentración de las especies reducida y oxidada en cada uno de los mencionados puntos en función de la distancia al electrodo [111].

Así, se puede afirmar, que en el sistema queda una *huella* de haber sufrido un ciclo de oxidación-reducción, que se acentuará con el aumento del número de ciclos.

La velocidad de barrido es de gran importancia a la hora de realizar una CV, puesto que de ella depende el tamaño de la capa de difusión. A mayores velocidades, menor tamaño de la capa de difusión y mayor intensidad de los picos de oxidación y de reducción. La ecuación de Randles-Sevcik (II.23) relaciona estos conceptos [112]:

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

donde i_p es la intensidad de corriente del pico, F es la constante de Faraday, n el número de electrones intercambiados en la semirreacción, A el área superficial del electrodo, D el coeficiente de difusión de la especie que se oxida o se reduce, C la concentración de esta y v la velocidad de barrido de la CV.

Partiendo de la ecuación I.7 se puede representar i_p frente a $v^{1/2}$. La pendiente de la recta resultante proporcionará información acerca del número de electrones intercambiados en la reacción, la concentración de la especie puesta en juego y su coeficiente de difusión en el medio electrolítico.

II.9.3. Cronoamperometría, el modo de oxidar materiales por la vía electroquímica

Aparte de las voltamperometrías, existen muchas otras técnicas electroquímicas con diversos propósitos. En este epígrafe se va a explicar la cronoamperometría, que es la técnica que, en el caso que ocupa a la presente Tesis, va a permitir oxidar electroquímicamente los cupratos superconductores de interés.

Tal y como su propio nombre indica, la cronoamperometría es una medida (-metría) de la intensidad de corriente (-ampero-) con el paso del tiempo (crono-). Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial constante sobre la celda electroquímica durante un período de tiempo determinado, registrándose valores de intensidad de corriente frente al tiempo.

Esta técnica es útil en procesos gobernados por la difusión en las inmediaciones del electrodo. Por ello permite estudiar factores cinéticos y termodinámicos. Si el proceso cumple una serie de condiciones de estabilidad tales como, temperatura invariable y ausencia de agitación, se rige por la ecuación de Cottrell (II.24) [107], [110]:

$$i = \frac{n F A D^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (\text{II.24})$$

donde i es la intensidad de corriente para un tiempo dado (t), n es el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday, A el área superficial del electrodo, C la concentración de la especie de interés y D el coeficiente de difusión.

En la *Figura II.10* se puede observar cómo, al aplicar a la celda un potencial constante durante un determinado tiempo, la intensidad va disminuyendo de forma asintótica.

La cronoamperometría aplicada al trabajo desarrollado en esta Tesis da lugar a la formación constante, en el electrolito, de especies oxidantes que se introducen en el material que se haya colocado como electrodo de trabajo.

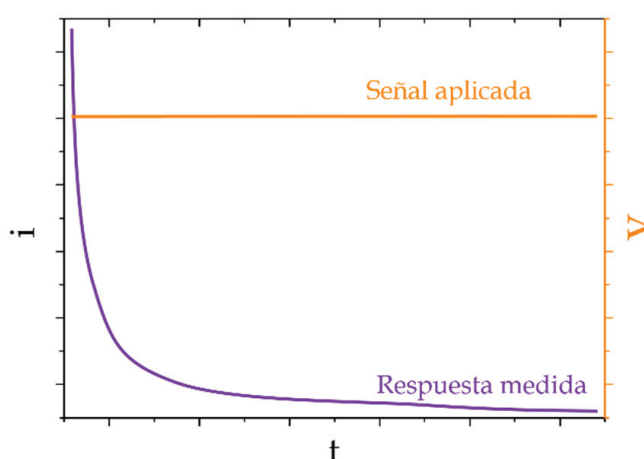


Figura II.10. Gráfica típica de un cronoamperograma. La forma de la curva de i frente a t responde a la ley de Cottrell.

Esta técnica electroquímica encuentra una complicación añadida al trabajar con un electrodo sólido [113]. Sin ir más lejos, la conductividad iónica y electrónica de los sólidos requiere un estudio más complejo por la rigidez del material. Esta se debe a la fortaleza de los enlaces locales y repercute en la existencia de orden a corto o a largo alcance. Por el contrario, en un líquido, esta ausencia de rigidez facilita el estudio de las conductividades y de las propiedades de transporte, más fáciles por la relativa movilidad de los componentes del líquido. Otro factor a tener en cuenta en el estudio de la electroquímica de sólidos (y de muchas otras propiedades de los sólidos) es la existencia de defectos estructurales. Estos (vacantes, posiciones intersticiales, dislocaciones...) conducen a una mayor complejidad en el estudio de las propiedades electroquímicas de un material, que no se va a comportar de un modo ideal, puesto que los defectos son algo intrínseco a su naturaleza.

II.9.4. Aspectos técnicos

Todas las medidas electroquímicas que se han realizado en esta Tesis se han llevado a cabo con un potenciostato/galvanostato ARBIN de 16 canales, dispuesto cada uno de ellos de los contactos necesarios para conectar una celda de tres electrodos (electrodo de trabajo, de referencia y auxiliar) [114]. Este puede aplicar ± 10 V y tiene límites de detección de 10 μ A. Este equipo está diseñado para trabajar durante muy largos tiempos.

Las celdas electroquímicas son de diseño propio y manufacturados en el Taller de Vidrio de la Universidad Complutense de Madrid. Se asemejan a un matraz de tres bocas pero con el fondo plano. Las tres entradas del matraz son esmeriladas, para poder sellarlas con tapones *septum* y trabajar en atmósfera inerte. En cuanto al electrodo de referencia utilizado es el estándar Hg/HgO descrito en el *Epígrafe II.10.1* y adquirido a CHInstruments. En cuanto al electrodo auxiliar, se ha ensamblado un electrodo comercial de hilo de platino de la casa CHInstruments con láminas de platino cortadas a medida y acopladas al citado hilo.

Para la realización del trabajo experimental de esta Tesis se ha diseñado un laboratorio específico para medidas electroquímicas. En él, además del potenciostato/galvanostato, hay una línea de conducción de nitrógeno gas con un difusor con 16 salidas, con el fin de poder realizar medidas en medio inerte en todos los canales del dispositivo ARBIN. En la *Figura I.21* se muestra una foto de todo el montaje experimental diseñado.

Los programas para el tratamiento de datos son *MITS Pro* de *ARBIN Instruments* para la obtención de los datos y su transformación a través de una macro a *Microsoft Excel*. Para la representación de los datos y los cálculos necesarios referentes a los mismos se utilizó *OriginPro 8*.



Figura II.11. Fotografía del laboratorio de electroquímica puesto a punto en este trabajo.

Capítulo III. Punto de partida: modificación electroquímica del La_2CuO_4

A lo largo del presente capítulo se expone una breve introducción acerca del material La_2CuO_4 , primer objetivo de estudio de este trabajo, pasando a describir, sucesivamente, su preparación, caracterización y oxidación. El óxido de lantano y cobre ha supuesto el punto de partida de este trabajo, y ha servido como material de referencia para la puesta a punto del sistema electroquímico.

El descubrimiento del $(\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15})\text{CuO}_4$ por Bednorz y Muller [14] llevó a la búsqueda de propiedades similares en la disolución sólida completa. El extremo de la serie, carente de Ba, había sido estudiado anteriormente por sus propiedades eléctricas, que diferían de las de otros miembros de la misma familia [115]. El La_2CuO_4 presenta un comportamiento metálico entre 120 y 1000 K, mientras que sus análogos, Sm_2CuO_4 y Nd_2CuO_4 , son semiconductores. Esta diferencia se relaciona con la estructura cristalina de los tres materiales: la fase de lantano presenta una transición de fase a 533 K, exhibiendo una estructura de simetría ortorrómbica por debajo de dicha temperatura [116]. Los otros dos compuestos mantienen una estructura tetragonal en todo el rango de temperaturas.

Fue en 1987 cuando se descubrió que, para contenidos de oxígeno superiores a 4, el óxido de lantano y cobre se hacía superconductor por debajo de 40 K [64]. A partir de entonces han sido muchas las investigaciones centradas en insertar oxígeno adicional en la estructura de este material por múltiples vías. Para comprender este fenómeno conviene profundizar en el estudio de su estructura cristalina.

El La_2CuO_4 pertenece a una familia de fases conocidas como fases de Ruddlesden y Popper cuyas estructuras, *Figura III.1*, y composiciones derivan, formalmente, de la estructura tipo *perovskita* [117]. De este modo, esta familia puede describirse como la combinación, a lo largo de un eje (generalmente el eje *c*), de bloques *perovskita* ABO_3 alternando con capas AO , relacionadas estas últimas con la estructura del cloruro de sodio. Esto da lugar a una fórmula general: $\text{A}_{n+1}\text{BO}_{3n+1}$. Las combinaciones de los bloques siempre son del tipo: $n\text{ABO}_3 + \text{AO}$, disponiéndose las unidades AO en capas, de modo que, para mayores valores de *n*, mayor número de octaedros BO_6 del bloque *perovskita* hay entre dichas capas.

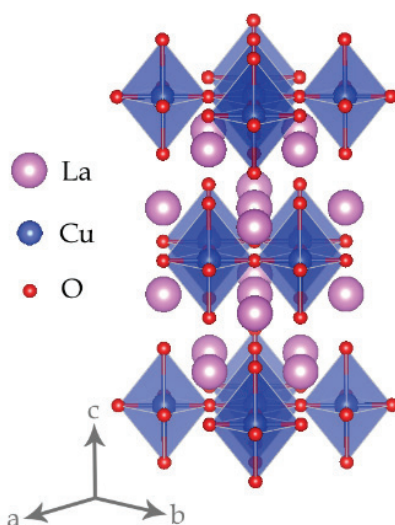


Figura III.1. Representación de la estructura cristalina del La_2CuO_4 .

Para un valor de $n = 1$ en las fases de Ruddlesden y Popper, se obtiene un compuesto de fórmula general A_2BO_4 cuyo tipo estructural corresponde con el K_2NiF_4 . Esta estructura se define como capas de octaedros BO_6 compartiendo los vértices del plano del octaedro (bloque *perovskita*), quedando libres los dos oxígenos apicales (en la dirección del eje c). Estos últimos se coordinan con un catión A (de mayor tamaño) situado en el mismo eje, entre las láminas de octaedros. En el centro del hueco que forman los cationes A , se localiza otro octaedro BO_6 , desplazado $\frac{1}{2}$ con respecto a los situados en los bloques *perovskita*, que también comparte los vértices del plano con sus vecinos (ver *Figura III.1*).

Debido a la transición de fase mencionada anteriormente el La_2CuO_4 se denomina habitualmente fase T/O -tetragonal ($F4/mmm$)/ortorrómbica($Bmab$)-. Dicha distorsión ortorrómbica tiene lugar por debajo de 533 K y viene dada por la variación de las distancias de enlace con la temperatura. En este tipo de cupratos donde se intercalan planos CuO_2 y capas AO (en este caso LaO) se puede predecir la estabilidad de la estructura a temperatura ambiente en función del ajuste entre los mencionados planos según el factor de tolerancia t definido por Goodenough [118] como:

$$t = l_{A-O} / \sqrt{2} l_{Cu-O} \quad (III.1)$$

siendo l_{A-O} y l_{Cu-O} las distancias de enlace entre dichos átomos, sensibles, por tanto, a expansiones térmicas y compresibilidad. Para el propio La_2CuO_4 el ajuste ideal ($t = 1$) se alcanza para temperaturas cercanas a la de síntesis (por encima de 533 K) donde es estable la fase T. Sin embargo, al descender la temperatura, el enlace La-O se contrae en mayor medida que el enlace Cu-O debido a las diferencias en sus coeficientes de expansión térmica (mayor para el primero). Esto provoca un desajuste de las capas que se traduce en una disminución del factor de tolerancia, que alcanza un valor de $t = 0.89$ a temperatura ambiente. En estas condiciones, los planos LaO se encuentran sometidos a fuerzas de tensión mientras que los planos CuO_2 sufren una compresión. Para compensar estas fuerzas que desestabilizan la estructura, se produce una disminución de la simetría que desemboca en la fase O. Las diferencias en la estructura cristalina de las dos fases son principalmente dos:

- ♦ El plano CuO_2 pasa de ser completamente plano (fase T) a sufrir una distorsión. Esto se debe a la rotación cooperativa de los octaedros CuO_6 que obliga al plano CuO_2 a plegarse (ver *Figura III.2*).
- ♦ Como consecuencia de lo anterior, las distancias $La-O_{apical}$ varían en sintonía con el plegamiento del plano CuO_2 .

Estas peculiaridades estructurales que ocurren para el La_2CuO_4 y no para el resto de materiales donde el catión A es otro lantánido, se traducen en la posibilidad de inducir la superconductividad en esta fase. Esto se consigue con un menor número de electrones en la banda antienlazante $\sigma_{x^2-y^2}^*$ (o, visto de otro modo, introduciendo huecos) en los planos CuO_2 favoreciendo así una disminución de la compresión a la que están sometidos y transformando al material en un superconductor de tipo p [119].

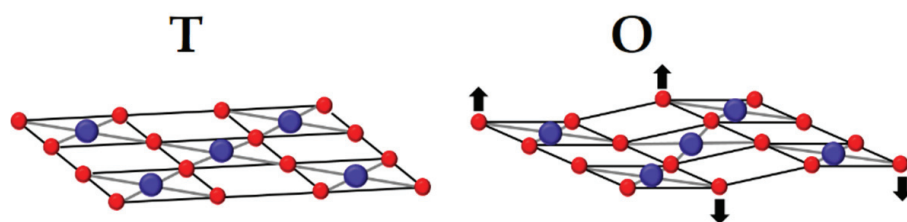


Figura III.2. Representación del plegamiento del plano CuO_2 como consecuencia de la distorsión ortorrónica en el La_2CuO_4 en la transición de fase $T \leftrightarrow O$ (Tetragonal \leftrightarrow Ortorrónica)

La eliminación de los mencionados electrones se puede conseguir mediante el dopaje en la posición del lantano con un catión de menor estado de oxidación, o mediante la inserción de aniones adicionales en la estructura. Esta segunda vía es la más sencilla desde el punto de vista experimental y es en la que han centrado su interés numerosos grupos de investigación (ver Tabla III.1).

Tabla III.1. Técnicas de oxidación para la obtención del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ según diversos autores

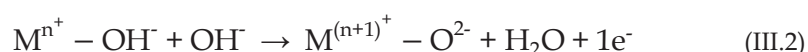
Técnica de oxidación	Condiciones	y	Fracción SC (%)	T_c (K)	Referencia
Recocido en O_2 (P_{amb})	1173 K, 12 h	0.06	-	40	[58]
Alta presión de O_2	$P_{\text{O}_2}=500$ bar	-	-	47	[119]
	1173 K				
Química en suspensión	KMnO_4 sat. 323 K, 48 h	0.094	-	40	[57]
	NaClO T amb, 72 h	0.11	12.7	45	[120]
	NaBrO T amb, 12 h	0.105	55	39	[121]
Electroquímica	KOH 1M, 450 mV (Hg/HgO), 9 h	0.09	30	44	[122]
	KOH 1M, 550 mV (Ag/AgCl), 70 h	0.06	59	43	[123]
	$\text{DMSO}+\text{KO}_2$, 400 mV (Pt), 170 h	0.10	18	43	[124]

En la *Tabla III.1* se muestran los resultados de algunos de los experimentos de oxidación llevados a cabo por diversos autores. En los casos indicados con un guión los autores no aportan el dato señalado en sus trabajos. La T_c del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ varía desde 39 K (oxidación química en NaBrO) hasta 47 K (oxidación en alta presión de oxígeno). Las técnicas de recocido en oxígeno y alta presión de oxígeno requieren del uso de hornos específicos y consumen mayor cantidad de energía que las técnicas de oxidación química y electroquímica. Estas últimas pueden considerarse técnicas de química suave encaminadas hacia la denominada “química verde”.

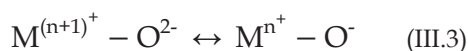
La oxidación química o por vía húmeda consiste en la introducción de la muestra susceptible de ser oxidada en una disolución acuosa de un compuesto oxidante (típicamente KMnO_4 , NaClO o NaBrO). El sólido reacciona con el agente oxidante, ya sea a temperatura ambiente o a temperatura moderada, insertando en su estructura el oxígeno que desprende el agente oxidante en el equilibrio químico que se establece. A través de este sencillo método es posible oxidar el La_2CuO_4 obteniendo un resultado similar que el logrado mediante técnicas que requieren un mayor gasto energético. Por otro lado, la oxidación electroquímica aporta un elevado grado de control del proceso que no existe en el caso anterior. La evaluación de las variaciones de los parámetros electroquímicos durante el proceso oxidativo supone, por otra parte, una gran fuente de información *in situ* sobre cómo transcurre la reacción.

El óxido de lantano y cobre fue oxidado electroquímicamente por primera vez por el grupo de J-C. Grenier en 1991 [122], pioneros en la oxidación de materiales cerámicos aplicando técnicas electroquímicas. El proceso de inserción de oxígeno lo llevaron a cabo en una celda electroquímica de dos compartimentos, utilizando KOH 1M como electrolito, un electrodo de Hg/HgO como referencia y, a modo de contraelectrodo, una lámina de oro. Las ciclovoltamperometrías del material muestran un escalón/*plateau* entre 600 y 800 mV, voltaje que se corresponde con la reacción redox de Cu^{2+} a Cu^{3+} . Dichos autores, seleccionan un potencial de 450 mV para la oxidación que efectúan durante 9 horas, obteniendo el resultado mostrado en la *Tabla III.1*. Por otro lado, los autores estudian la naturaleza del oxígeno insertado, quedando sin resolver si se trata de especies O^{2-} , O^- , O_2^- u O_2^{2-} (óxido, hipóxido, superóxido o peróxido respectivamente). Posteriormente, los mismos autores presentan sus resultados del estudio de la inserción de oxígeno en varios materiales, incluido el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ [74]. En este último trabajo, gracias a técnicas espectroscópicas como el XPS, sugieren que la especie introducida es O^- , proponiendo el siguiente mecanismo de oxidación:

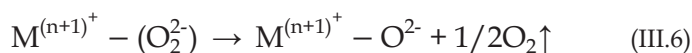
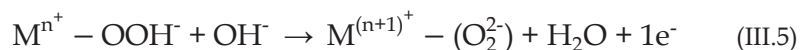
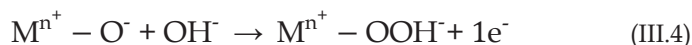
El catión que se va a oxidar en el material cerámico utilizado como ánodo, sufre la siguiente reacción en medio acuoso básico:



El anión OH^- se adsorbe en los sitios activos del electrodo cerámico, en este caso, las posiciones del catión susceptible de ser oxidado. Considerando gracias a las evidencias mostradas por XPS que al oxidar cualquier catión electroquímicamente en una disolución acuosa se produce el siguiente equilibrio [125]:



en medio acuoso básico ocurre la siguiente secuencia de reacciones:



lo que redirige la situación de nuevo al equilibrio de la ecuación (III.3) continuando el proceso oxidativo hasta el límite admitido por el material cerámico.

De este modo, dichos autores sugieren que la oxidación ocurre gracias a la especie O^- derivada de los aniones hidróxido adsorbidos en la superficie del ánodo cerámico. Mientras tanto, en el cátodo, ocurre la reducción del agua a H_2 , pudiéndose observar en la lámina de platino pequeñas burbujas de este gas.

En 1993, el grupo de N. Casañ-Pastor estudió este mismo método de oxidación incluyendo la influencia del tratamiento de secado posterior que ha de efectuarse sobre las muestras [123]. En este caso, los autores modifican las condiciones experimentales utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl y como contraelectrodo hilo de platino. La oxidación la llevan a cabo a 550 mV durante 70 h. Para el secado de la muestra oxidada realizan un tratamiento de secado a vacío a temperatura ambiente durante 12 h. Los resultados de la oxidación están, también, reflejados en la *Tabla III.1*. Estos autores mantienen también la hipótesis de la especie intermedia O^- para justificar la inconsistencia entre los datos de los análisis termogravimétricos y volumétricos. Estas dos técnicas se aplican para la cuantificación del oxígeno introducido. La primera de ellas detecta todas las especies de oxígeno presentes en la fase mientras que la segunda es sensible a la carga del anión, que determina la estequiometría en la volumetría. Esta misma falta de acuerdo entre ambas metodologías ha sido observada por otros autores, que sostienen la existencia de especies superóxido (O_2^-) en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ oxidado mediante alta presión [126]. Tras la publicación del artículo de J. E. Schirber donde muestran datos de magnetismo que detectan una señal paramagnética correspondiente al O_2^- , se abrió un debate acerca de la naturaleza del anión de oxígeno. J. W. Rogers muestra en su trabajo [127] datos de XPS que manifiestan en la región 1s del oxígeno la presencia de la especie superóxido. J. Zhou, por su parte, asegura que el peróxido proviene de la especie electrónica O^- en la superficie de la muestra tras someterse a alta presión [128]. Por otro lado, el grupo de M. Strongin contradice a J.W. Rogers, asegurando que la señal de XPS que ajusta para el anión peróxido bien podría corresponder al oxígeno asociado a alguna especie carbonatada depositada en la superficie. Sin embargo, no pueden contradecir los datos de magnetismo [129]. El último artículo de esta serie donde se debate la naturaleza del anión oxígeno, data de abril de 1990. En él, de nuevo J. W. Rogers asegura que su interpretación de los datos de XPS es certera y que están trabajando en monocristal para afianzar su hipótesis [130]. Tras esta comunicación no aparecen más referencias en la bibliografía con respecto a este desacuerdo.

Una vez enmarcada la cuestión de la oxidación del La_2CuO_4 se procede a exponer los resultados obtenidos a lo largo del presente trabajo. Cabe recordar que la oxidación electroquímica de este cuprato ha supuesto el punto de partida para la puesta a punto del montaje experimental. Este es el único cuprato superconductor oxidado a través de esta vía descrito hasta ahora en la bibliografía y constituye pues el punto de referencia inicial. Además, la cuestión de la naturaleza del oxígeno insertado aún está por resolver, de modo que vamos a exponer nuestros propios resultados con el fin de compararlos con los ya publicados.

III.1. Síntesis y sinterización

La preparación del material de partida se ha llevado a cabo mediante el método cerámico tradicional mezclando los reactivos correspondientes en cada etapa en un mortero de ágata, garantizando que la mezcla es homogénea y el contacto entre los sólidos íntimo.

La síntesis se realiza en tres fases:

Descarbonatación del La_2O_3

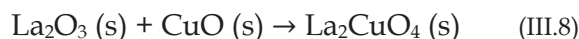
Para garantizar que el óxido de lantano no contiene impurezas derivadas de la formación de carbonatos por el contacto con el aire, se calienta el sólido en aire en un horno tipo mufla a 1173 K durante 12 h. A continuación, se pesa la cantidad necesaria en caliente (para impedir la formación de carbonatos).

Precalcinado

Las cantidades estequiométricas de los óxidos precursores (La_2O_3 99.9% Aldrich, CuO 99.9999% Aldrich) se muelen en un mortero de ágata y se someten a un tratamiento térmico de 12 h a 1073 K en aire en un horno tipo mufla.

Tratamiento térmico

Tras moler el sólido obtenido en el *pretratamiento*, se introduce en el mismo horno para la síntesis a 1273 K durante 48 h.



El sólido negro obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos X. El refinamiento por el método de *Rietveld* se recoge en la *Figura III.3* y en la *Tabla III.2*. La estructura de mayor acuerdo responde al grupo espacial *Bmab* (*Cmca* redefiniendo los ejes) con simetría ortorrómbica. A la vista de los resultados del refinamiento *Rietveld* es posible concluir que la fase obtenida es pura y su estructura cristalina se encuentra completamente definida y de acuerdo con lo presentado en la bibliografía. Los errores que se muestran entre paréntesis en la *Tabla III.2*, provienen del refinamiento *Rietveld* realizado.

Los resultados de las valoraciones yodométricas realizadas por triplicado conducen a un contenido de oxígeno de 3.96 ± 0.02 , en el material de partida, con un contenido en Cu^{1+} de 0.08 ± 0.02 y 0.92 ± 0.02 de Cu^{2+} . El error en el contenido de oxígeno se ha tomado como el doble de la desviación estándar de los valores obtenidos para las tres réplicas.

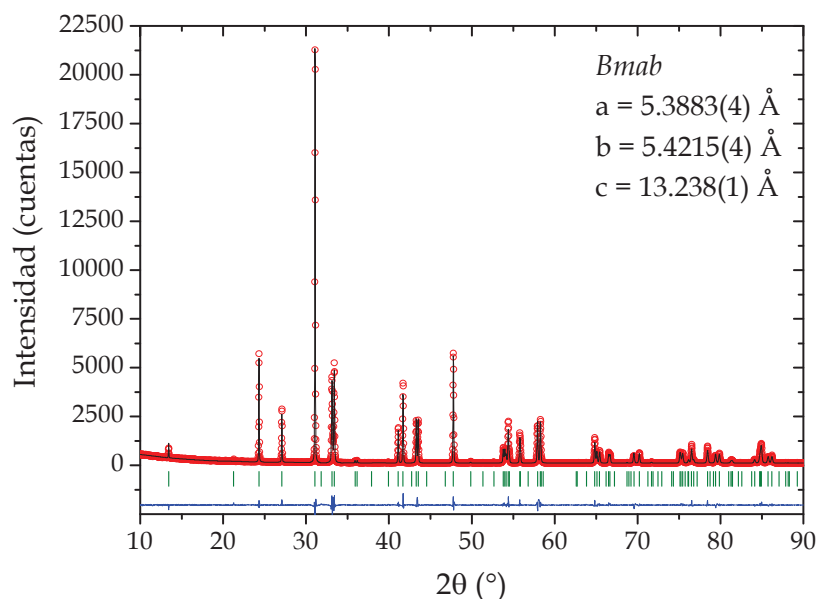


Figura III.3. Refinamiento Rietveld del La_2CuO_4 . En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Bmab$.

Tabla III.2. Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para la fase La_2CuO_4 . Las desviaciones estándar de los parámetros refinados se encuentran entre paréntesis. Los parámetros que no presentan error han sido fijados.

La ₂ CuO ₄ Bmab						
a = 5.3883(4) Å b = 5.4215(4) Å c = 13.238(1) Å V = 385.223(5) Å ³ α = β = γ = 90°						
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)
La	8d	0	0	0.36147(5)	0.5	0.12(2)
Cu	4a	0	0	0	0.25	0.167(5)
O1	8c	1/4	1/4	0	0.5	0.3
O2	8d	0	0	0.19	0.5	0.3
Parámetros función de ajuste (Pseudo-Voigt con divergencia axial)						
U = 0.03184	V = -0.00251	W = 0.00292	X = 0.0375	Y = 0.0162		
Parámetros de error del ajuste						
R _p = 7.14	R _{wp} = 9.76	R _{exp} = 6.37	R _B = 3.60	R _F = 2.61	χ ² = 2.35	

Para conseguir pastillas sinterizadas del material, se utilizó el método descrito en el *Epígrafe II.1*. Las pastillas obtenidas presentan una densidad de $\approx 80\%$ con respecto a la cristalográfica.

En la *Figura III.4* se puede apreciar el resultado del proceso de sinterización. A la izquierda (imagen a) se observan partículas micrométricas con una morfología granular correspondiente al polvo obtenido de la síntesis. A la derecha (fotografía b) se pueden visualizar los granos unidos mediante la formación de cuellos y la presencia de poros a lo largo y ancho de toda la pastilla.

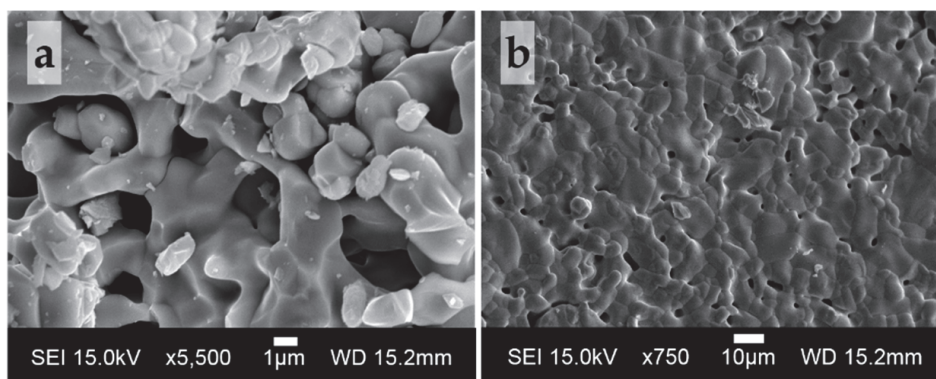


Figura III.4. Imágenes de SEM de la muestra de La_2CuO_4 en polvo (a) y sinterizada (b)

III.2. Evaluación de la estabilidad en el electrolito

Antes de comenzar a estudiar el La_2CuO_4 mediante técnicas electroquímicas, es necesario evaluar si ocurre algún tipo de deterioro de esta fase al entrar en contacto con la disolución que actuará como electrolito. Para ello, 0.25 g de muestra se introducen en sendos tubos de ensayo que contienen 2 ml del electrolito, dejándose en contacto ambas sustancias durante 24 h, 72 h, 7 días y 30 días. El electrolito evaluado es KOH 1M.

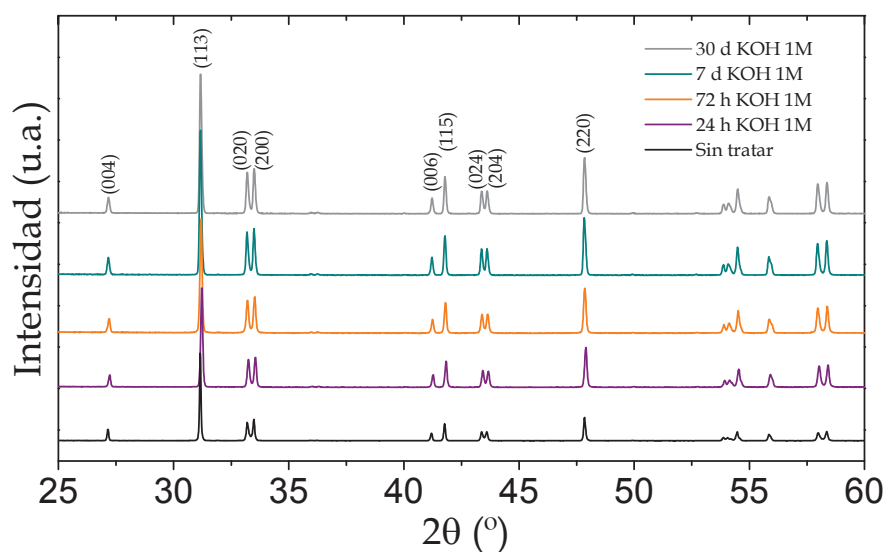


Figura III.5. Difractogramas de rayos X del La_2CuO_4 sumergido en KOH 1M durante 24 h (negro), 72 h (morado), 7 días (naranja) y 30 días (turquesa)

Los resultados obtenidos se muestran en la Figuras III.5 donde se muestran difractogramas de rayos X antes y después del contacto con el electrolito durante los tiempos señalados. Puede observarse que el material no se deteriora incluso tras un contacto de 30 días con el electrolito evaluado, puesto que no se observan máximos de difracción asociados a fases secundarias resultado de una posible reacción con las disoluciones ni pérdida de cristalinidad.

III.3. Estudio por ciclovoltamperometría

Una vez determinada la estructura y composición del La_2CuO_4 sintetizado y comprobada su estabilidad en el electrolito que se va a utilizar para su oxidación, es necesario evaluar su comportamiento electroquímico a través del estudio de su ciclovoltamperometría (CV) característica. El objetivo del estudio de este tipo de medida es la determinación del potencial óptimo de oxidación, así como determinar los procesos redox que tienen lugar (tal y como se mencionó en el Capítulo I) [112].

Para la realización de estas medidas es necesario depositar una mezcla de La_2CuO_4 y pasta de carbono (Metrohm) en relación 5:1 en el interior de un electrodo de teflón hueco de 5 cm de largo cerrado con un tornillo conductor. La misión de la pasta de carbono es aportar compactibilidad al material, así como mejorar su conductividad eléctrica para que las señales que aparecen en la CV sean lo más intensas posible. Al utilizar el material en polvo se garantiza una mayor superficie de contacto con el electrolito y un mejor resultado de las medidas. En la Figura III.6 se puede observar una fotografía y un esquema del electrodo hueco de teflón donde se introduce el material objeto de estudio. El electrolito utilizado para la realización de las CVs es KOH 1M.

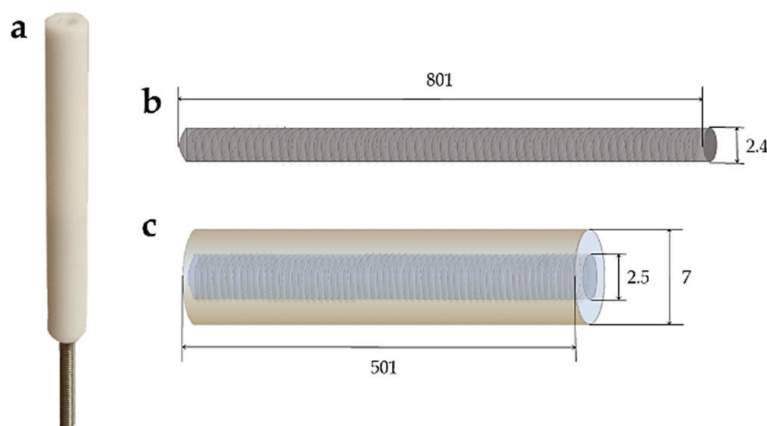


Figura III.6. Fotografía y esquema del electrodo de teflón para realizar las CVs. Se muestra una fotografía real del electrodo (a), y un esquema del tornillo conductor y de la cubierta de teflón (b y c respectivamente). Las cotas aparecen en mm.

A la hora de determinar la velocidad de barrido adecuada para que se resuelvan adecuadamente los picos de oxidación/reducción, es necesario realizar diversas pruebas. En la Figura III.7 se muestran los resultados de las CVs obtenidas variando la velocidad de barrido. Para todos los casos, las medidas se han realizado siguiendo la siguiente secuencia:

$$\text{OCV (15 min)} \rightarrow 0 \text{ V} \rightarrow -1.3 \text{ V} \rightarrow 1.1 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V} \quad (\text{III.9})$$

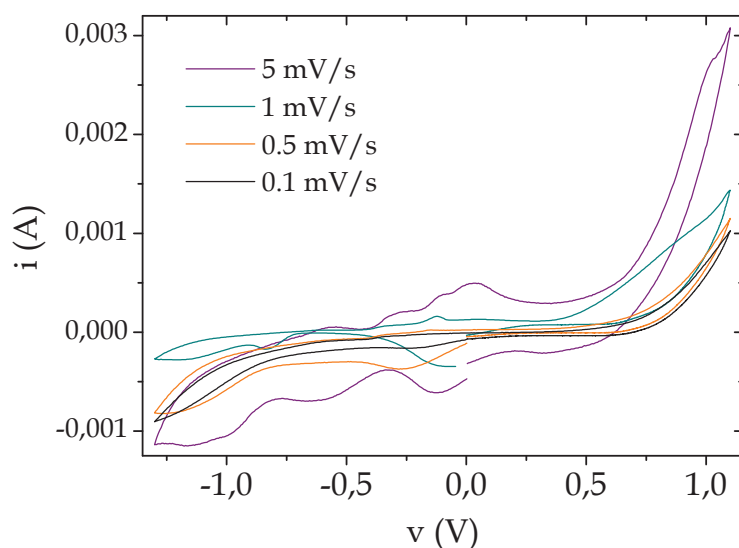


Figura III.7. Ciclovoltamperometrías del La_2CuO_4 a diferentes velocidades de barrido.

Tal y como se muestra en la Figura III.7, velocidades de barrido bajas, en este caso de 0,1 y 0,5 mV/s (curva negra y naranja respectivamente), no permiten la visualización de picos de oxidación y de reducción. Así pues, conviene aplicar velocidades más rápidas que permitan una disminución del tamaño de la capa de difusión [107]. A 1 mV/s (curva color turquesa) se pueden apreciar la aparición de varios picos tanto en la oxidación como en la reducción. Sin embargo, para una mayor resolución de los mismos, se debe aplicar una velocidad de 5 mV/s (ver Figura III.8 donde se muestra la CV a dicha velocidad representada en solitario), pudiéndose apreciar numerosos picos de procesos *redox* bien definidos. Para velocidades de barrido más rápidas, las CV comienzan a ser más ruidosas, lo que no permite una correcta interpretación de los picos presentes.

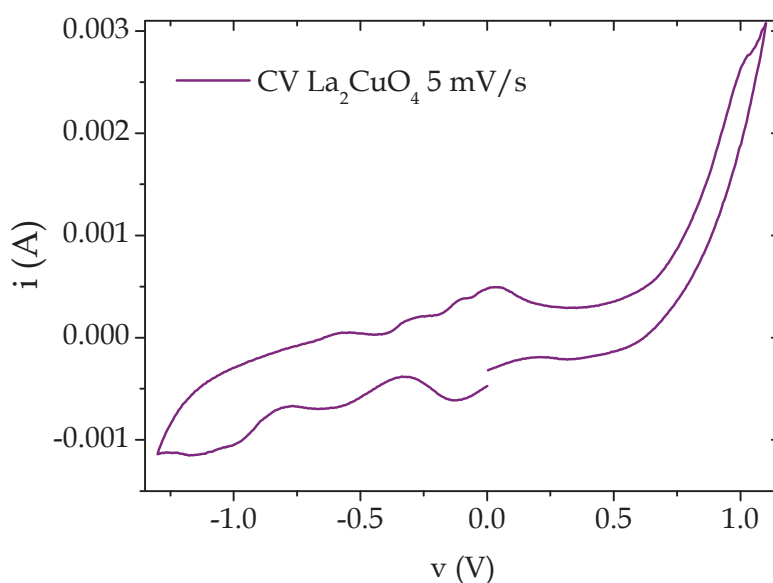


Figura III.8. Ciclovoltamperometría del La_2CuO_4 realizada a 5 mV/s.

El potencial a circuito abierto (OCV de sus siglas en inglés Open Circuit Voltage) es la diferencia de potencial existente entre el ánodo y el cátodo de la celda electroquímica sin aplicar ninguna corriente entre ellos. Por tanto, se trata de un valor característico del material que se coloca en el electrodo de trabajo (el ánodo en este caso). Su magnitud está directamente relacionada con la cantidad de especies iónicas insertadas o extraídas en el material. En relación a la ciclovoltamperometría, el mantenimiento de un tiempo relativamente elevado en el OCV tiene como objetivo la estabilización del sistema y la acomodación del material al medio electrolítico, estableciéndose una interfaz electrodo-electrolito estable en el tiempo. En la *Figura III.10* se muestra cómo varía el OCV a lo largo del tiempo. Tras una rápida subida inicial, se alcanza el nivel de saturación, donde se estabiliza el valor del OCV. La pendiente de esta curva se traduce en la velocidad del proceso de difusión entorno al electrodo de trabajo: a mayor pendiente, más rápido ocurre la difusión en la interfaz electrodo-electrolito.

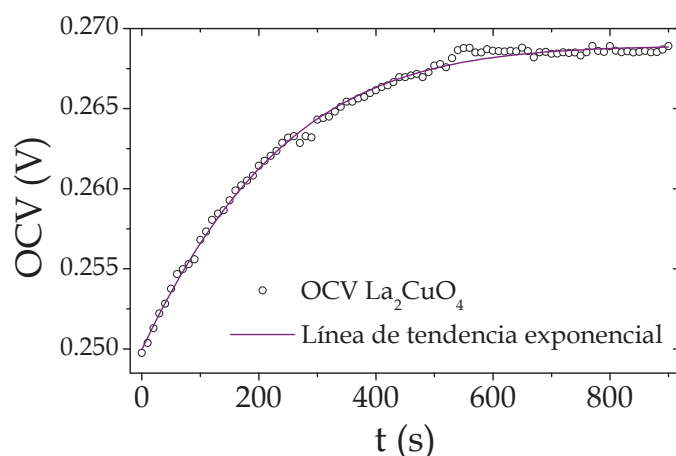


Figura III.10. Representación de la evolución del OCV del La_2CuO_4 con el tiempo.

A la hora de realizar la interpretación de la curva de la CV del La_2CuO_4 se va a centrar la atención en los picos anódicos ($-1.3 \text{ V} \rightarrow 1.1 \text{ V}$ tal y como se describe en la secuencia III.9). Todos ellos van a corresponder a variaciones en los estados de oxidación de los metales. Para identificar correctamente a qué potenciales ocurre cada proceso de oxidación, se realiza la primera derivada de la porción de la CV correspondiente a la oxidación. En aquellos puntos donde la derivada se haga nula se asigna el valor correspondiente al pico. Este ajuste se muestra en la *Figura III.11*. Los picos señalados en dicha gráfica corresponden a los valores de potencial calculados a partir de la derivada de la curva de la CV. En la *Tabla III.3* se recoge el valor del potencial de dichos picos.

Tabla III.3. Picos correspondientes a procesos de oxidación visibles en la CV del La_2CuO_4 .

Número de pico	Potencial (mV)
1	-588
2	-280
3	-97
4	12

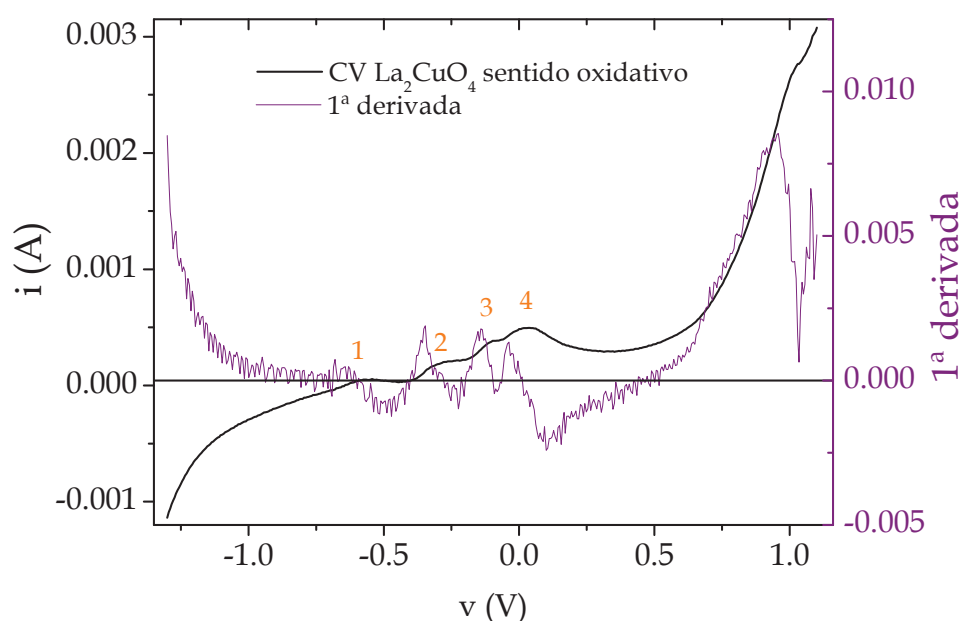


Figura III.11. Representación del sentido oxidativo de la CV y de su primera derivada. Los puntos señalados como 1, 2, 3 y 4 son los máximos encontrados.

Existen varios factores a tener en cuenta para conocer a qué proceso *redox* corresponde cada uno de los picos resueltos, como son la pendiente del pico y el área bajo el mismo, tal y como muestran Abd El Haleem y Ateya [131]. De acuerdo con la asignación que estos autores realizan en el mencionado trabajo para el estudio de la oxidación del cobre metálico a los diversos óxidos permitidos y, realizando un ajuste de los picos para calcular las áreas bajo los mismos, se obtienen las siguientes identificaciones en procesos *redox* dados para el Cu:

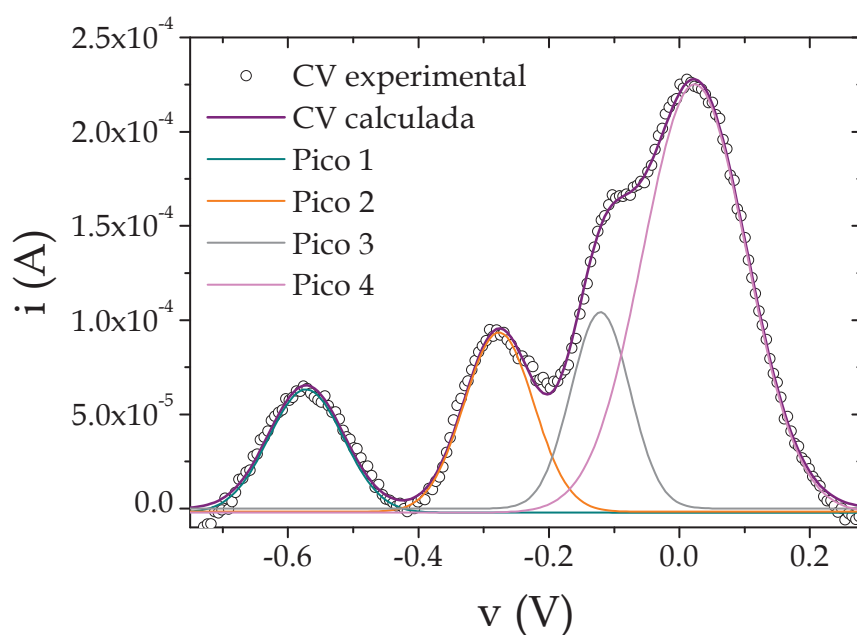


Figura III.12. Ajuste de los picos de oxidación de la CV del La_2CuO_4 .

El ajuste que aparece en la *Figura III.12* y los datos obtenidos del mismo mostrados en la *Tabla III.4*, se han realizado con el software *Fityk*, considerando que los picos tienen una forma que cumple la función *Voigt* y restando una línea base tipo *Shirley*. Una mayor área del pico indica que el proceso redox ocurre en mayor proporción. De este modo, será el proceso de oxidación a Cu^{3+} el que predomine en el caso del La_2CuO_4 . En el mencionado trabajo de Abd El Haleem y Ateya parten de cobre metálico para realizar los estudios de las CVs de este metal. En el caso del óxido de lantano y cobre, se parte de Cu^{2+} reducido durante un breve período de tiempo a -1.3 V , lo que justifica que los picos 1, 2 y 3 tengan menor área.

Tabla III.4. Cálculo del área de cada pico de la CV del La_2CuO_4 y proceso redox asignado.

Pico	Área (mC/cm^2)*	Proceso redox [131]
1	5.3	$\text{Cu} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH}) + \text{e}^-$ $2\text{Cu}(\text{OH}) \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
2	7.2	$\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
3	6.6	$\text{Cu}(\text{OH}) + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{e}^-$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
4	53.1	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_3 + \text{e}^-$ $2\text{Cu}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

*Área calculada para la superficie de material en contacto con el electrolito: 0.2 cm^2

Finalmente, la última información que se puede extraer de la curva CV es el potencial óptimo de oxidación del material. En el caso de los cupratos, de forma general, se alcanza el estado superconductor con la oxidación parcial del Cu^{2+} a Cu^{3+} [132], por tanto, al oxidar electroquímicamente es necesario aplicar un potencial superior al del pico del proceso oxidativo mencionado. Habitualmente, se muestra un escalón/*plateau* tras todos los procesos oxidativos y antes de la barrera de oxidación del electrolito. En este caso se encuentra una meseta en torno a 370 mV . Es por tanto por encima de dicho potencial donde se logrará obtener la fase superconductora del La_2CuO_4 .

III.4. Oxidación electroquímica

Para introducir oxígeno extra en las posiciones intersticiales del La_2CuO_4 , la oxidación electroquímica utilizando como electrolito una disolución acuosa básica es uno de los métodos descritos en la bibliografía (ver *Tabla IV.1*). En este caso son las especies hidróxido las que actúan como generadores de oxígeno con el paso de la corriente. El mecanismo propuesto por Grenier y colaboradores [122] ya mostrado en las *ecuaciones III.3, III.4, III.5 y III.6*, sugiere como responsable del proceso oxidativo a la especie O^- . En el presente trabajo se pretende reproducir la oxidación del La_2CuO_4 en medio básico tomando en consideración la información obtenida en el estudio de la ciclovoltamperometría de este material, tratando de resolver también la cuestión sobre la especie de oxígeno generada en el proceso. En lo

referente a la oxidación en medio orgánico, no se va a llevar a cabo con este cuprato puesto que lo descrito en la bibliografía muestra cómo el resultado empeora ligeramente al emplear electrolitos orgánicos [124].

De forma previa al proceso de oxidación es necesario preparar de modo cuidadoso el electrolito que va a utilizarse, puesto que juega un papel relevante en la estabilidad de la muestra y en la posible formación de fases secundarias. La disolución acuosa no puede contener CO_2 ni trazas de K_2CO_3 (impureza habitual en el KOH comercial) para evitar que se formen carbonatos en las muestras. Estos crecen en forma de agujas en los poros de la pastilla sinterizada, dando lugar a grietas que, posteriormente, impedirán una correcta caracterización de las propiedades eléctricas del material (ver Figura III.13).

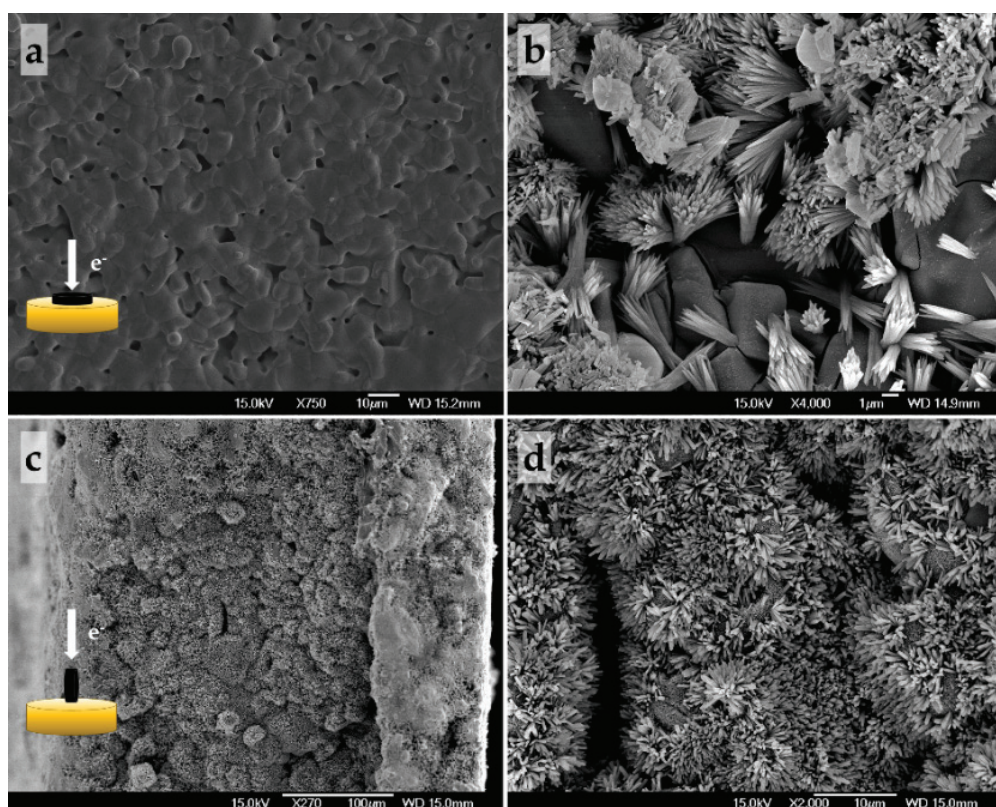


Figura III.13. Micrografías SEM de muestras de La_2CuO_4 sin oxidar (a) y tras oxidar en presencia de CO_2 o especies carbonatadas (b, c y d). Se presentan micrografías realizadas sobre la superficie de las pastillas (a y b) y sobre una sección transversal (c y d). Las especies con más brillo y morfología acicular corresponden a K_2CO_3 y $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, determinado gracias a un análisis de los difractogramas de Rayos X de las pastillas y de un análisis semicuantitativo XEDS.

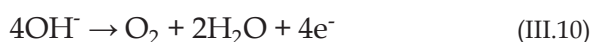
Para evitar la formación de especies carbonatadas es necesario, pues, preparar la disolución de KOH 1M teniendo en cuenta las siguientes indicaciones:

- ♦ Llevar a ebullición el agua destilada con la que se va a preparar la disolución para evitar que contenga CO_2 disuelto.
- ♦ Preparar la disolución en caliente.

- ♦ Filtrar la disolución antes de trasvasarla al matraz aforado para separar los posibles carbonatos insolubles en agua.
- ♦ Burbujear N_2 durante 15 minutos antes de la oxidación para desplazar otros gases que puedan estar disueltos en la disolución y mantener una atmósfera inerte durante todo el proceso.

Por ello, durante el período de oxidación, es necesario mantener la celda electroquímica aislada, conservando la atmósfera de N_2 durante todo el proceso. Tras la oxidación, es necesario lavar las pastillas en etanol y en agua y secarlas a vacío durante 12 h.

El proceso de oxidación se ha llevado a cabo para distintos tiempos y potenciales en un mismo electrolito (KOH 1M). Teniendo en cuenta los resultados de las CVs los potenciales constantes a aplicar deben encontrarse entre los 370 mV y la barrera de oxidación del electrolito, donde ocurre la reacción a un potencial de 800 mV:



A partir de este valor lo que ocurre de forma mayoritaria es la reacción descrita en la Ecuación III.10. De este modo, se han seleccionado potenciales para la oxidación entre 400 y 700 mV. Los tiempos durante los cuales se ha aplicado el potencial constante seleccionado han sido de 12, 48 y 72 h. De forma puntual, se mantuvo una muestra a 700 mV durante 7 días, con el fin de evaluar si ocurría una mejora en las propiedades superconductoras con el aumento del tiempo.

Para evaluar el resultado de la oxidación se han caracterizado las muestras desde el punto de vista estructural, electrónico y de sus comportamientos eléctrico y magnético.

En lo referente a la caracterización estructural, conviene señalar que los experimentos de difracción de Rayos X se han realizado en forma de pastilla, lo cual supone un incremento de la dificultad en la interpretación de los datos y de la calidad de los mismos. En muchos casos, los difractogramas presentan orientación preferencial y asimetría en algunos de los máximos de difracción, lo que complica el refinamiento de la estructura. No obstante, se ha podido refinar el perfil con una calidad razonable incluso pudiendo hacer *Rietveld* en algunos casos. Todo ello gracias a la consideración durante los cálculos de una serie de parámetros que tienen en cuenta las posibles orientaciones preferentes debidas a la morfología de la superficie y la asimetría de los distintos máximos de difracción, sobre todo a bajos ángulos. A pesar de las dificultades, el objetivo de este trabajo es el estudio superficial de los materiales, por lo que se ha realizado toda la caracterización estructural en pastilla.

A la hora de determinar el mejor grupo espacial para cada una de las fases obtenidas, se han considerado los trabajos de Radaelli y colaboradores [133]. En ellos, se elaboró un diagrama de fases para el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ en función del contenido de oxígeno y de la temperatura. Este diagrama se reproduce en la Figura III.14.

La fase más oxidada con estructura ortorrómbica $Fmmm$ posee un mayor desorden en la posición de los oxígenos intersticiales, que permite el desdoblamiento de la posición en cuatro equivalentes. No obstante, su simetría es mayor. Por otro lado, en la fase $Bmab$ se observa un *tilting* o inclinación de los octaedros CuO_6 que desaparece al oxidar más el material y alcanzarse la fase $Fmmm$ [134].

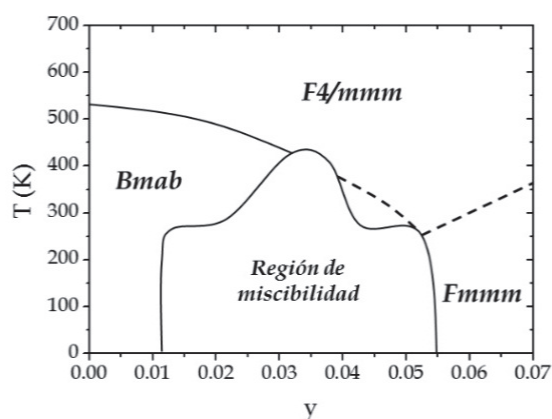


Figura III.14. Diagrama de fases del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ en función de “y” y de la temperatura [133].

Tabla III.5. Parámetros estructurales obtenidos de los refinamientos de los datos de difracción de Rayos X para las muestras de La_2CuO_4 oxidadas electroquímicamente en medio acuoso en diversas condiciones.

Condiciones de oxidación	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
400 mV 12 h	<i>Bmab</i>	5.38(1)	5.41(1)	13.22(3)	384.8(2)
400 mV 48 h	<i>Fmmm</i>	5.370(5)	5.400(5)	13.20(2)	382.82(3)
	<i>Bmab</i>	5.379(2)	5.392(2)	13.181(2)	382.310(6)
400 mV 72 h	<i>Fmmm</i>	5.36(1)	5.40(1)	13.18(2)	380.8(4)
500 mV 12 h	<i>Fmmm</i>	5.363(4)	5.397(4)	13.19(1)	382.30(4)
	<i>Bmab</i>	5.371(2)	5.343(2)	13.23(6)	381.66(3)
500 mV 48 h	<i>Fmmm</i>	5.343(2)	5.398(2)	13.205(5)	380.513(1)
	<i>Bmab</i>	5.350(5)	5.392(5)	13.22(3)	381.36(4)
500 mV 72 h	<i>Fmmm</i>	5.343(4)	5.407(4)	13.22(1)	380.21(4)
600 mV 12 h	<i>Fmmm</i>	5.351(3)	5.391(3)	13.203(2)	379.990(5)
600 mV 48 h	<i>Fmmm</i>	5.348(4)	5.409(5)	13.22(1)	382.03(2)
600 mV 72 h	<i>Fmmm</i>	5.351(5)	5.385(5)	13.20(1)	381.71(6)
700 mV 12 h	<i>Fmmm</i>	5.354(2)	5.386(2)	13.202(5)	380.901(2)
700 mV 48 h	<i>Fmmm</i>	5.361(3)	5.386(3)	13.199(7)	380.301(1)
700 mV 72 h	<i>Fmmm</i>	5.353(2)	5.403(2)	13.142(5)	379.870(1)
700 mV 7 días	<i>Fmmm</i>	5.3581(3)	5.4012(3)	13.1571(8)	380.1211(2)

Del diagrama de la *Figura III.14* se deduce que, puesto que en este trabajo la temperatura de caracterización es la temperatura ambiente, las situaciones en que pueden encontrarse las muestras son monofásicas (ya sea $Bmab$, si $y < 0.010$, o $Fmmm$, si $y > 0.055$) dependiendo del contenido en oxígeno) o bifásica, donde coexistan dos fases pertenecientes a los grupos espaciales $Bmab$ y $Fmmm$ y el contenido global de oxígeno extra se encuentre entre $0.010 \leq y \leq 0.055$.

Teniendo en cuenta lo anterior, cada difractograma se ha ajustado a la situación más conveniente de entre las tres mencionadas, considerando también los resultados de las yodometrías que se detallarán más adelante. En la *Tabla III.5*, se resumen los parámetros estructurales obtenidos de los refinamientos en función de las condiciones de oxidación.

Como ejemplo de una fase monofásica, ya se ha mostrado el La_2CuO_4 sin oxidar (ver *Figura III.3*) de simetría $Bmab$ con $y = 0$. A continuación, se van a señalar dos ejemplos de muestras oxidadas cuya estructura se encuentra en las otras dos regiones posibles del diagrama de fases. El resto de refinamientos, de los cuales se han obtenido los datos de la *Tabla III.5*, se pueden consultar en el *Anexo I*.

En la siguiente figura, se recoge el refinamiento *Rietveld* completo para la muestra oxidada a 700 mV durante 72 h. En la *Tabla III.6* se muestran los datos de dicho refinamiento. Según los parámetros del ajuste del refinamiento *Rietveld*, mostrados al final de la *Tabla III.6*, el ajuste tiene una calidad satisfactoria con todos los parámetros R por debajo de 6. El valor de X^2 que relaciona R_{wp} y R_{exp} y por tanto, es una expresión de la bondad del ajuste en relación a la calidad de los datos, es muy bajo en los dos refinamientos mostrados [135].

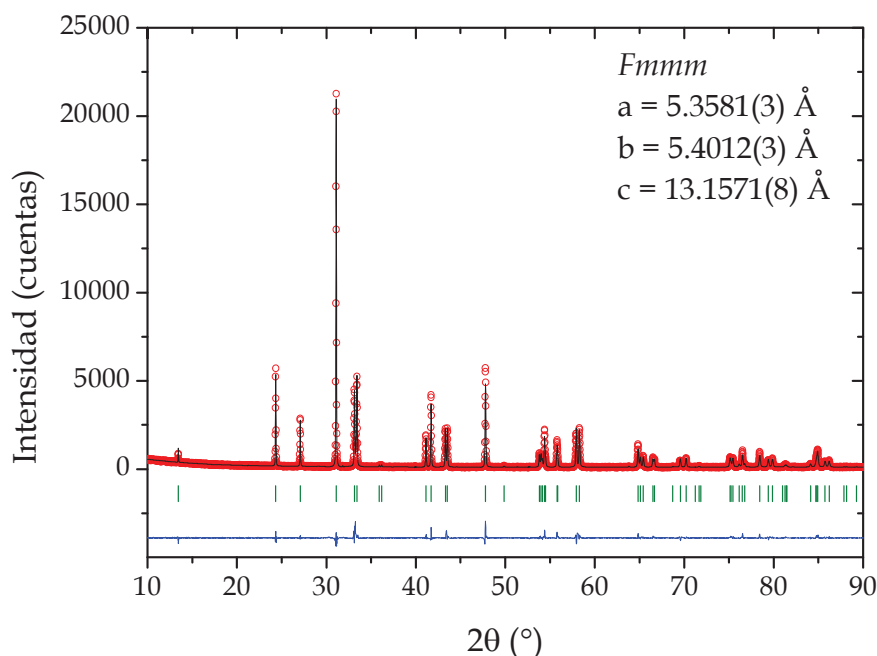


Figura III.15. Refinamiento Rietveld de la fase La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Fmmm$.

Tabla III.6. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 horas.

La ₂ CuO _{4+y} <i>Fmmm</i>									
a = 5.3581(3) Å		b = 5.4012(3) Å		c = 13.1571(8) Å		V = 380.12(5) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
La	16m	0	-0.00823(1)	0.28931(5)	0.25	0.24(2)			
Cu	4a	0	0	0	1	0.12(5)			
O1	16j	1/4	1/4	-0.01360(2)	0.25	0.3			
O2	16m	0	-0.04012(3)	0.17234(6)	0.25	0.3			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.01242		V = -0.00417		W = 0.00247		X = 0.09049		Y = 0.00137	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 4.9		R _{wp} = 3.9		R _{exp} = 3.4		R _B = 5.3		R _F = 4.0	χ ² = 1.32

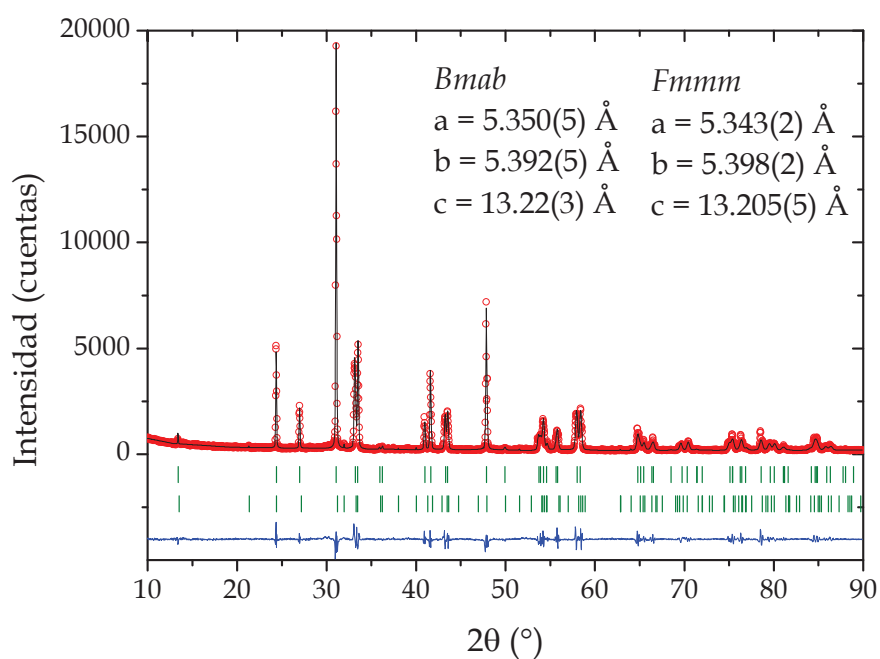
Figura III.16. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 500 mV durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes a los grupos espaciales $Fmmm$ (arriba) y $Bmab$ (abajo).

Tabla III.7. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 500 mV durante 48 horas.

La₂CuO_{4+y} <i>Fmmm</i>					
a = 5.3581(3) Å	b = 5.4012(3) Å	c = 13.1571(8) Å	V = 380.12(5) Å³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.171574	V = -0.014805	W = 0.004346	X = 0.139611	Y = 0.00014	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 3.5	R _{wp} = 4.5	R _{exp} = 3.8	R _B = 2.8	R _F = 2.3	χ ² = 1.40
La₂CuO_{4+y} <i>Bmab</i>					
a = 5.350(5) Å	b = 5.392(5) Å	c = 13.22(3) Å	V = 381.36(4) Å³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.135640	V = -0.020147	W = 0.003610	X = 0.106527	Y = 0.00010	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 4.7	R _{wp} = 6.1	R _{exp} = 4.6	R _B = 2.8	R _F = 2.3	χ ² = 1.75

Tras conocer en detalle la estructura de cada una de las muestras oxidadas en diferentes condiciones, es necesario conocer su contenido en oxígeno. Para ello se han realizado yodometrías de todas las muestras por triplicado. En la *Tabla III.8* se muestra el resultado obtenido en las valoraciones.

El contenido de oxígeno calculado se muestra con un determinado error. Este procede de haber considerado el doble de la desviación estándar para cada serie de tres volumetrías. En la realización de los cálculos se han considerado las cifras significativas en relación al error de todo el material volumétrico empleado en los experimentos.

Por otro lado, para corroborar los resultados de las yodometrías y confirmar qué especies de Cu y O están presentes en las fases oxidadas, se procedió a obtener el espectro XPS de una de las muestras. Se seleccionó la oxidada a 700 mV durante 72 h por ser en la que mejores resultados se obtuvieron en cuanto al grado de oxidación y a las propiedades superconductoras que se mostrarán más adelante.

En la *Figuras III.17* y *III.18* se muestran los espectros XPS en las regiones correspondientes a Cu $2p_{3/2}$ y O $1s$ respectivamente. El ajuste de los espectros se ha realizado con el ya citado *software Fityk*, calculando una línea base tipo *Shirley* y restándola del espectro. Los picos se han ajustado según una función *Voigt*, tomando como referencia el espectro del carbono (considerado como patrón), del cual se calcula una desviación en energía proveniente del montaje experimental y presente en todos los espectros.

Tabla III.8. Sumario de los resultados obtenidos en las valoraciones yodométricas de las muestras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ oxidadas electroquímicamente en diferentes condiciones.

Muestra	Cu^{1+} por fórmula	Cu^{2+} por fórmula	Cu^{3+} por fórmula	Contenido de oxígeno
400 mV 12 h	0.10 ± 0.03	0.90 ± 0.03	-	3.95 ± 0.03
400 mV 48 h	-	0.99 ± 0.03	0.01 ± 0.03	4.01 ± 0.03
400 mV 72 h	-	0.96 ± 0.04	0.04 ± 0.04	4.02 ± 0.04
500 mV 12 h	-	0.98 ± 0.02	0.02 ± 0.02	4.01 ± 0.02
500 mV 48 h	-	0.98 ± 0.02	0.02 ± 0.02	4.01 ± 0.02
500 mV 72 h	-	0.88 ± 0.02	0.12 ± 0.02	4.06 ± 0.02
600 mV 12 h	-	0.88 ± 0.04	0.12 ± 0.04	4.06 ± 0.04
600 mV 48 h	-	0.88 ± 0.01	0.12 ± 0.01	4.06 ± 0.01
600 mV 72 h	-	0.86 ± 0.02	0.14 ± 0.02	4.07 ± 0.02
700 mV 12 h	-	0.86 ± 0.01	0.14 ± 0.01	4.07 ± 0.01
700 mV 48 h	-	0.86 ± 0.01	0.14 ± 0.01	4.07 ± 0.01
700 mV 72 h	-	0.84 ± 0.01	0.16 ± 0.01	4.08 ± 0.01
700 mV 7 días	-	0.84 ± 0.03	0.16 ± 0.03	4.08 ± 0.03

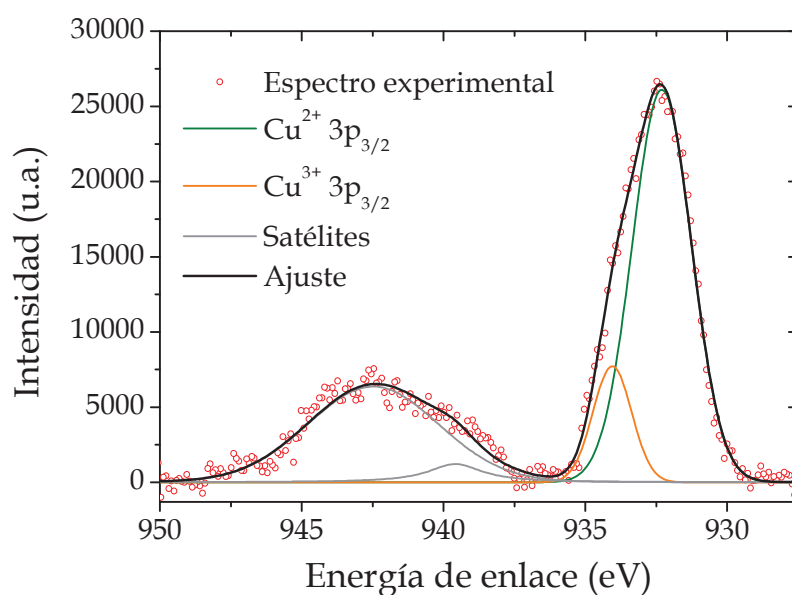


Figura III.17. Espectro XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h.

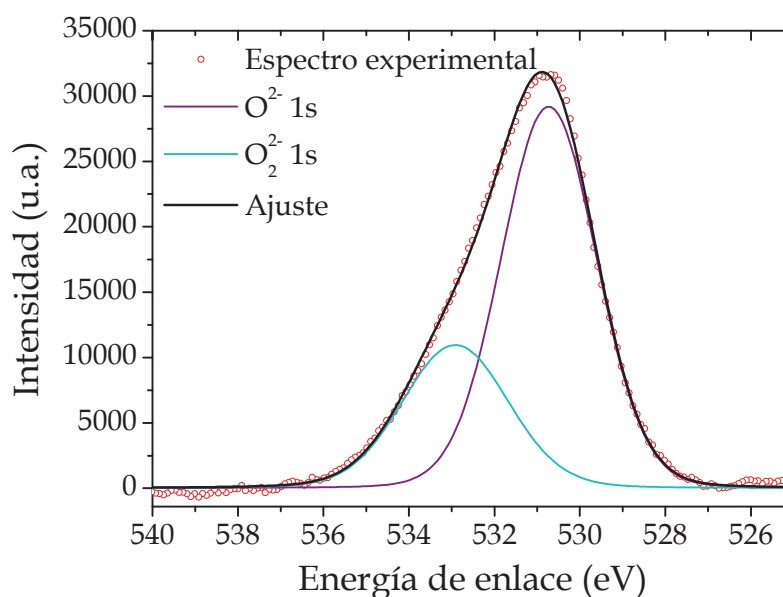


Figura III.18. Espectro XPS del O 1s de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h.

La nomenclatura utilizada para denominar a los orbitales en esta espectroscopía, hace referencia a los números cuánticos que lo representan. Así, cada orbital se nombra como nl_j donde n es el número cuántico principal, l el número cuántico del momento angular orbital y $j = l+s$ siendo s el número cuántico del momento angular de espín ($\pm 1/2$). De este modo, el orbital $2p_{3/2}$ se refiere al orbital designado por $n=2$, $l=1$ y $s=+1/2$. Todos los orbitales se desdoblan por el efecto del acoplamiento espín-órbita (el orbital s tiene degeneración 1, por lo que no se hace visible dicho desdoblamiento).

En la Figura III.17 se muestra el espectro del Cu $2p_{3/2}$. Aparece un pico conformado a su vez por dos y sus respectivos satélites. La aparición de satélites en esta técnica es algo relativamente habitual y se debe a que el fotón emitido pierde parte de su energía y la transfiere a un electrón de valencia, que pasa a ocupar un orbital libre del átomo. Los dos picos que forman el principal aparecen a 932.31 eV (correspondiente al Cu^{2+}) y a 934.06 eV (Cu^{3+}). Estos valores se corresponden con los tabulados para dichos estados de oxidación del Cu así como la posición de los satélites [136]. A partir del ajuste y de las áreas de cada pico, se pueden calcular las cantidades relativas de Cu^{2+} y Cu^{3+} que contiene la muestra, así como su contenido de oxígeno. Estos datos se muestran en la Tabla III.9. Los errores que se indican en los datos de la mencionada tabla provienen del ajuste de los espectros.

Cabe destacar que los valores de las proporciones de Cu^{2+} y Cu^{3+} así como el contenido de oxígeno, están en muy buen acuerdo con los datos obtenidos a través de las valoraciones yodométricas.

En cuanto al espectro XPS del O 1s, se ha realizado una interpretación cualitativa del mismo, en un intento de averiguar qué especies de oxígeno se encuentran presentes en la muestra. En este caso, el ajuste ha revelado (tal y como se puede apreciar en la Figura III.18) que el pico principal que corresponde al O 1s está conformado por dos, que se asignan al anión óxido y al peróxido [137].

Tabla III.9. Sumario de los valores del ajuste del espectro de XPS para el $\text{Cu}2p_{3/2}$ del La_2CuO_4 oxidado a 0.7 V durante 72 h.

La_2CuO_4 oxidado a 0.7V 72h	
E Cu^{2+} (eV)	932.3 ± 0.1
A Cu^{2+} ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	68357.511 ± 0.001
Cu^{2+} por fórmula	0.838 ± 0.001
E Cu^{3+} (eV)	934.1 ± 0.1
A Cu^{3+} ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	13190.489 ± 0.001
Cu^{3+} por fórmula	0.162 ± 0.001
Oxígeno por fórmula	4.081 ± 0.001

Para finalizar la caracterización de las muestras de La_2CuO_4 oxidadas electroquímicamente en diversas condiciones, se presentan, a continuación, los resultados de las medidas de resistencia eléctrica y de susceptibilidad magnética que permiten establecer la naturaleza superconductora y fracción de la misma, así como la temperatura crítica.

Las medidas de resistencia eléctrica frente a la temperatura, se muestran en las Figuras III.19, 20, 21 y 22. Aparecen agrupadas por valores de potencial de oxidación, con el fin de comparar la influencia del tiempo de oxidación en cada uno de los casos.

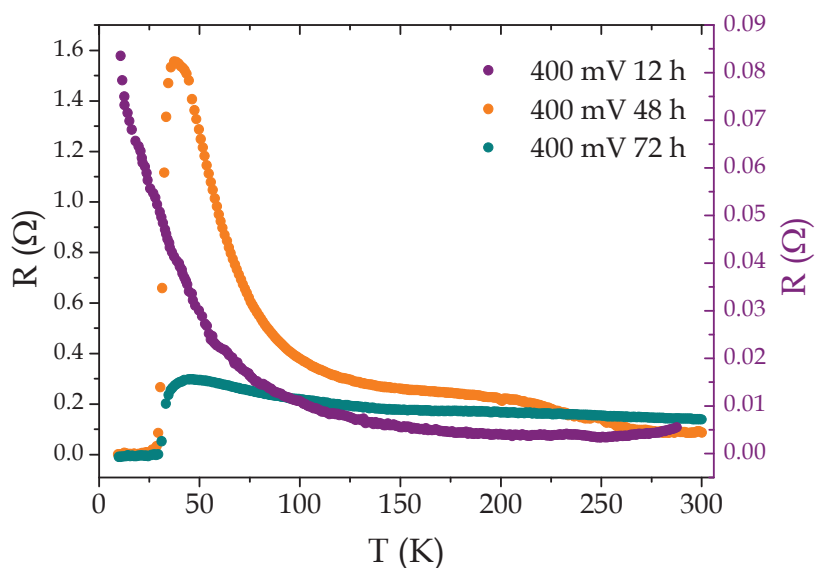


Figura III.19. Medidas de resistencia eléctrica frente a temperatura para las muestras de La_2CuO_4 oxidadas a 0.4 V durante 12, 48 y 72 h. Para la curva morada, el eje de ordenadas se encuentra a la derecha.

En la figura anterior, se representan las medidas de resistencia para las muestras oxidadas a 400 mV. Se observa cómo la oxidadada durante 12 h tiene un comportamiento semiconductor, mientras que las otras dos son superconductoras a 37 K (48 h) y 45 K (72 h). Los valores de T_c se han tomado en el cambio de pendiente de la curva.

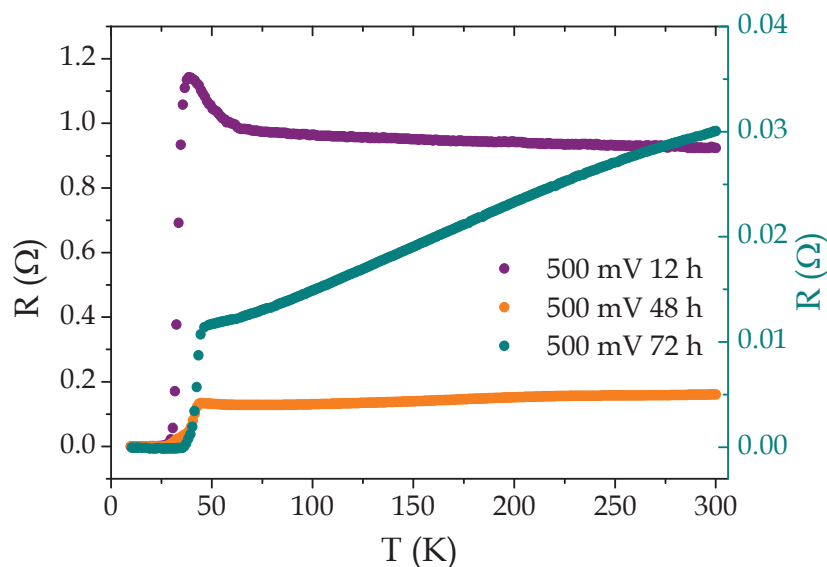


Figura III.20. Medidas de resistencia eléctrica frente a temperatura para las muestras de La_2CuO_4 oxidadas a 500 mV durante 12, 48 y 72 h. Para la curva turquesa, el eje de ordenadas se encuentra a la derecha.

En la Figura III.20 aparecen representadas las medidas de resistencia frente a temperatura de las muestras de La_2CuO_4 oxidadas a 500 mV a durante 12, 48 y 72 h, con unas temperaturas críticas de 39, 45 y 46 K respectivamente.

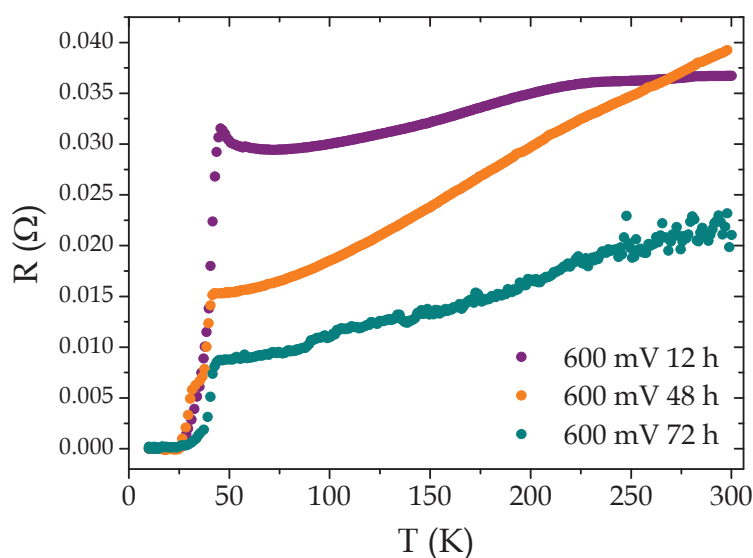


Figura III.21. Medidas de resistencia eléctrica frente a temperatura para las muestras de La_2CuO_4 oxidadas a 600 mV durante 12, 48 y 72 h.

En la *Figura III.21* se muestran los datos de resistencia frente a temperatura que corresponden a las muestras de La_2CuO_4 oxidadas a 600 mV a diferentes tiempos. Las temperaturas críticas correspondientes son: 43 K (12 h), 42 K (48h) y 45 K (72 h)

Por último, en la siguiente figura se representan los resultados de las medidas de resistencia eléctrica frente a temperatura de las muestras oxidadas a 700 mV. En este caso se muestra también la única muestra que se oxidó durante un período de 7 días. Las T_c de todas las muestras es de 44 K.

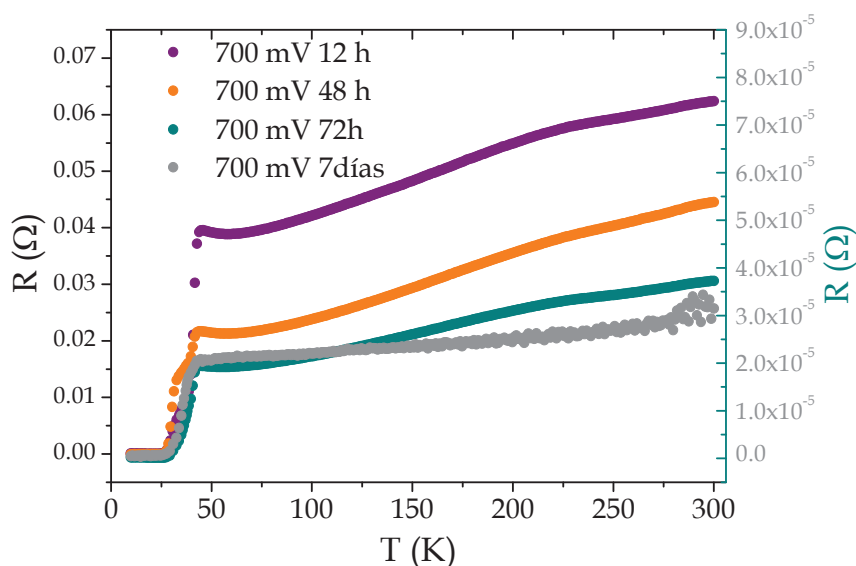


Figura III.22. Medidas de resistencia eléctrica frente a temperatura para las muestras de La_2CuO_4 oxidadas a 700 mV durante 12 h, 48 h, 72 h y 7 días. Para las curvas turquesa y gris, el eje de ordenadas se encuentra a la derecha.

En la *Tabla III.10* se resumen los resultados de las medidas de resistencia eléctrica mostrados anteriormente en las distintas gráficas de resistencia frente a temperatura. Se puede apreciar cómo un mayor voltaje y un mayor tiempo (hasta 72 h) conducen a un aumento de la T_c . La ampliación del tiempo a 7 días no produce mejora alguna.

Tabla III.10. Sumario de los resultados de las medidas de resistencia eléctrica. Valores de T_c .

	12 h	48 h	72 h	7 días
400 mV	No SC	37 K	45 K	-
500 mV	39 K	45 K	46 K	-
600 mV	43 K	42 K	45 K	-
700 mV	44 K	44 K	44 K	44 K

En las Figuras III.23-29 se muestran los datos de susceptibilidad magnética para las muestras de La_2CuO_4 oxidadas en medio acuoso básico en las diferentes condiciones planteadas. Se puede observar cómo todas ellas son superconductoras ($\chi < 0$ para toda $T < T_c$). A partir de estos datos, se puede calcular la fracción superconductora, que da una idea del porcentaje en masa de material que es superconductor. La fracción se calcula según lo expresado en la ecuación III.11 [138].

$$\%SC = \frac{\chi(\text{ZFC}, \text{emu Oe}^{-1} \text{g}^{-1})}{-1/4\pi\rho} \quad (\text{III.11})$$

donde χ es la susceptibilidad menor alcanzada tomada de la curva ZFC en $\text{emu Oe}^{-1} \text{g}^{-1}$ y ρ es la densidad cristalográfica del material.

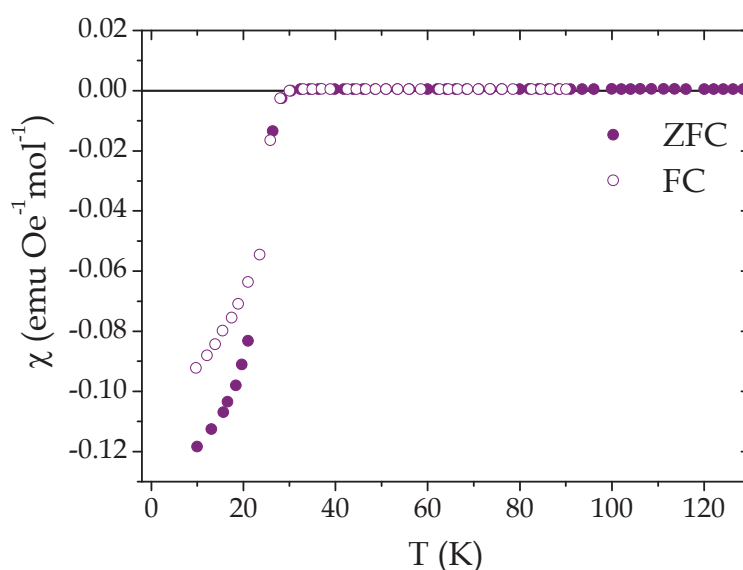


Figura III.23. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del La_2CuO_4 oxidado 72 h a 400 mV.

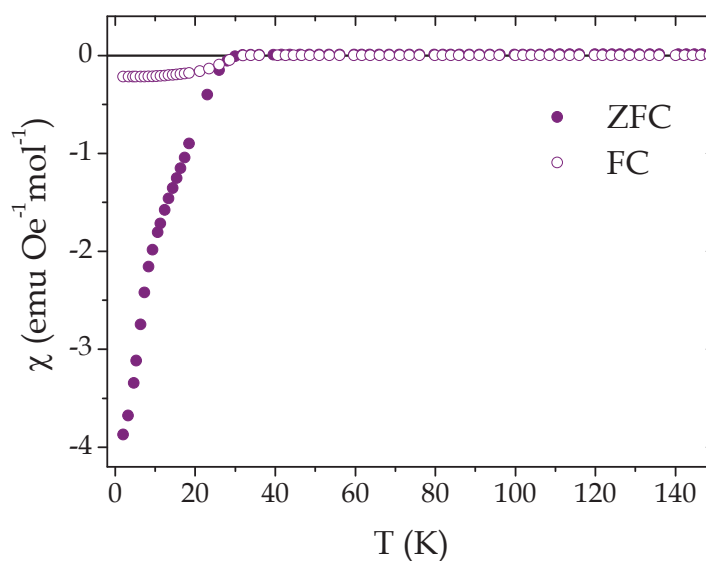


Figura III.24. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del La_2CuO_4 oxidado 72 h a 500 mV.

En las figuras anteriores se muestran los datos obtenidos de las medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura en modo FC y ZFC. Se obtienen unos valores de T_c de 32 K para la muestra oxidada a 400 mV durante 72 h y de 33 K para la obtenida tras 72 h de tratamiento a 500 mV. Las fracciones superconductoras calculadas según lo indicado en la ecuación III.11 son respectivamente del 3.1 y 7.3 %.

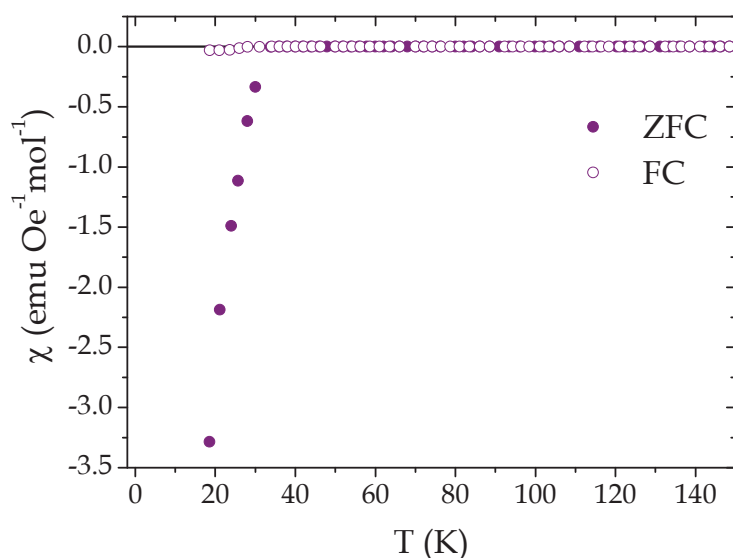


Figura III.25. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del La_2CuO_4 oxidado 72 h a 600 mV.

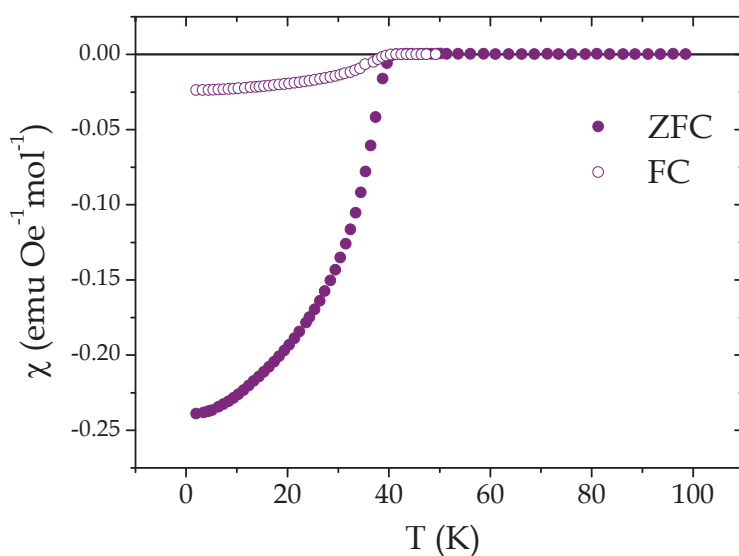


Figura III.26. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del La_2CuO_4 oxidado 12 h a 700 mV.

En las figuras anteriores se han representado los datos obtenidos de las medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura en modo FC y ZFC. El valor de la temperatura crítica y la fracción superconductora para la muestra obtenida tras 72 h de

tratamiento a 600 mV es de 31 K y un 69.0%. Para la fase oxidada a 700 mV durante 12 h la T_c es de 42 K y la fracción 6.5%.

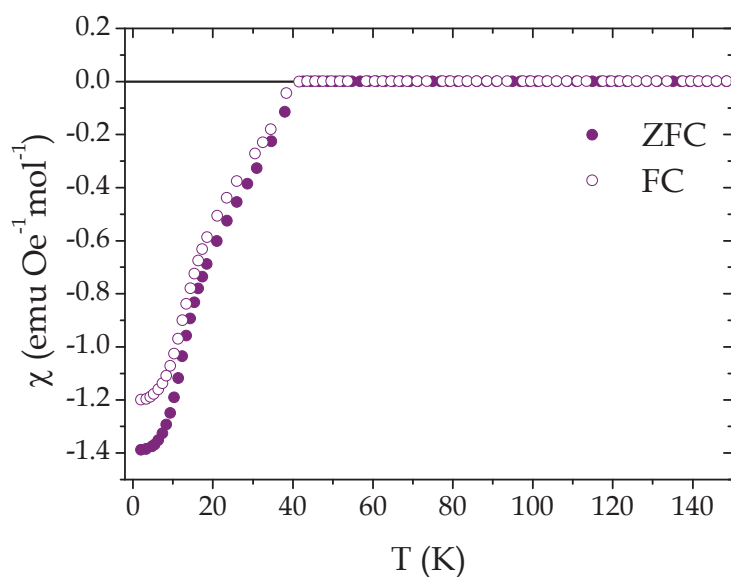


Figura III.27. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del La_2CuO_4 oxidado 48 h a 700 mV.

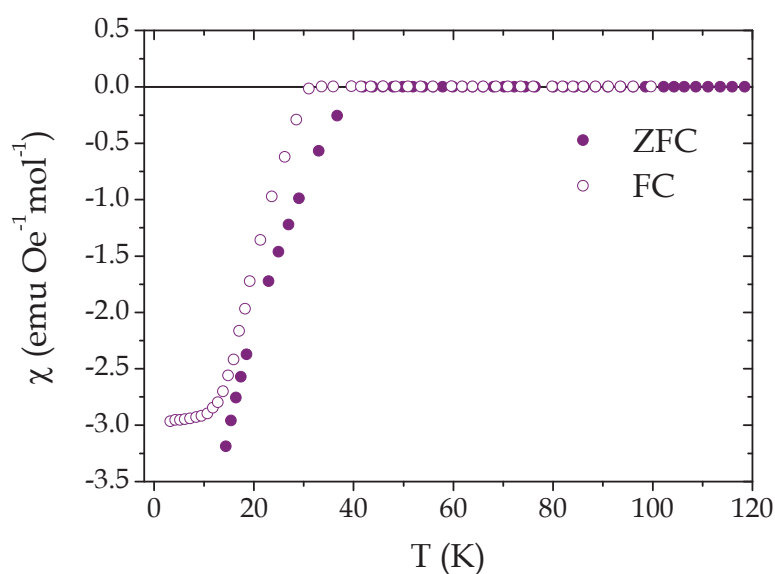


Figura III.28. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del La_2CuO_4 oxidado 72 h a 700 mV.

En las gráficas anteriores se muestran las representaciones de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para las muestras oxidadas a 700 mV durante 48 y 72 h. Para la primera, se obtiene una temperatura crítica de 39 K con una fracción superconductora del 36.4%. Para la segunda, oxidada durante más tiempo, la T_c es de 42 K y la fracción del 87.2%.

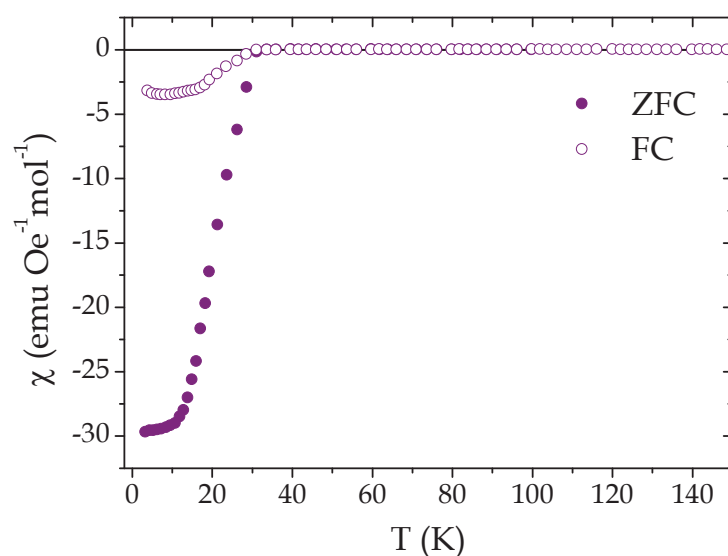


Figura III.29. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del La_2CuO_4 oxidado 7 días a 700 mV.

En la figura anterior, se muestra la gráfica donde se representa la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para la fase oxidada a 700 mV durante 7 días. La T_c de esta fase es de 31 K y su fracción superconductora del 89.0%.

En la Tabla III.11 se presenta un sumario de todos los datos obtenidos de las medidas magnéticas de las muestras de La_2CuO_4 oxidadas electroquímicamente.

Tabla III.11. Sumario de los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética. Valores de T_c y %SC.

Muestra	T_c (K)	% SC
400 mV 72 h	32	3.1%
500 mV 72 h	33	7.3%
600 mV 72 h	31	69.0%
700 mV 12 h	42	6.5%
700 mV 48 h	39	36.4%
700 mV 72 h	42	87.2%
700 mV 7 días	31	89.0%

Un aumento del potencial de oxidación o del tiempo, conducen, en general, a una mayor T_c y a un aumento de la fracción superconductora.

III.5. Reducción electroquímica

Una vez evaluada la oxidación electroquímica en medio acuoso de este material, se ha procedido a tratar de revertir el proceso y reducir el sistema, extrayendo el oxígeno adicional introducido e incluso alcanzar un contenido en oxígeno ligeramente menor que 4.

Para ello, se ha oxidado una muestra en las condiciones que se han considerado óptimas: 700 mV durante 72 h; por ser el procedimiento que ha conducido a una de las temperaturas críticas más elevadas (46 K según las medidas de resistencia eléctrica y 42 K según los datos de susceptibilidad magnética) y con la fracción superconductora más alta (87%).

Tras oxidar dicha muestra, se ha retomado el análisis de la CV que se mostraba en las Figuras II.11 y 12 así como en las Tablas III.3 y 4. De este modo, se han tomado puntos intermedios entre los picos de oxidación, deteniendo así la reducción en zonas de la CV donde se van a encontrar los cationes ya oxidados de los picos anteriores, pero no los que se forman a valores más altos de potencial. Los puntos seleccionados se muestran en la Figura III.30.

De lo representado en la Figura III.30 cabe esperar que, puesto que los picos 1 y 2 conducen a la formación de Cu^{1+} y Cu^{2+} respectivamente, la muestra que tras ser oxidada se reduzca al potencial de los puntos A y B, conduzca a una situación donde el material no sea superconductor y contenga las especies de cobre mencionadas. Por el contrario, la muestra reducida al potencial C, se encontrará en un estado intermedio entre la fase superconductora y la semiconductor por estar entre los picos 3 y 4 que aparecen a potenciales muy próximos.

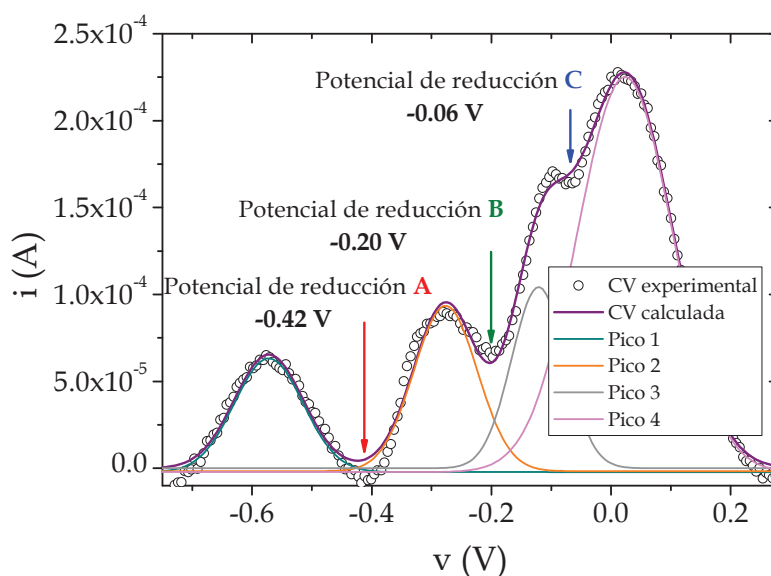


Figura III.30. Potenciales seleccionados sobre la CV ajustada del La_2CuO_4 para llevar a cabo la reducción del material.

Esta hipótesis se comprobó mediante una caracterización estructural, composicional, electrónica y de las propiedades de las muestras reducidas a los potenciales A, B y C durante 72 h.

En lo referente a la estructura de los materiales reducidos, se ha estudiado por difracción de Rayos X, obteniéndose los resultados mostrados en las Figuras III.31, 32 y 33.

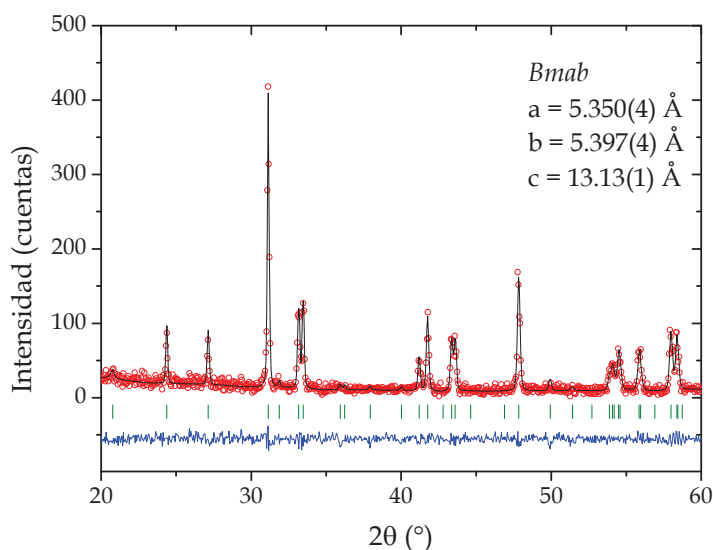


Figura III.31. Refinamiento del perfil estructural del La_2CuO_4 oxidado a 700 mV durante 72 h y reducido posteriormente a -420 mV durante el mismo tiempo. En rojo se muestra el difractograma experimental realizado sobre la muestra en pastilla, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Bmab.

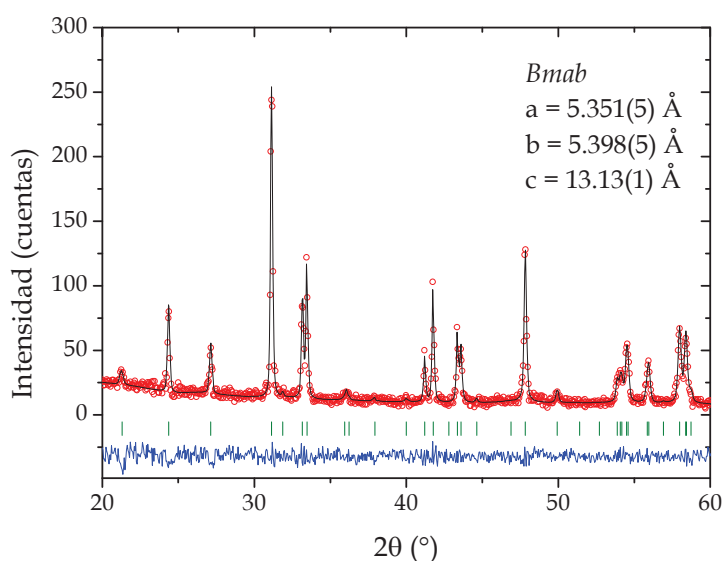


Figura III.32. Refinamiento del perfil estructural del La_2CuO_4 oxidado a 700 mV durante 72 h y reducido posteriormente a -200 mV durante el mismo tiempo. En rojo se muestra el difractograma experimental realizado sobre la muestra en pastilla, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Bmab.

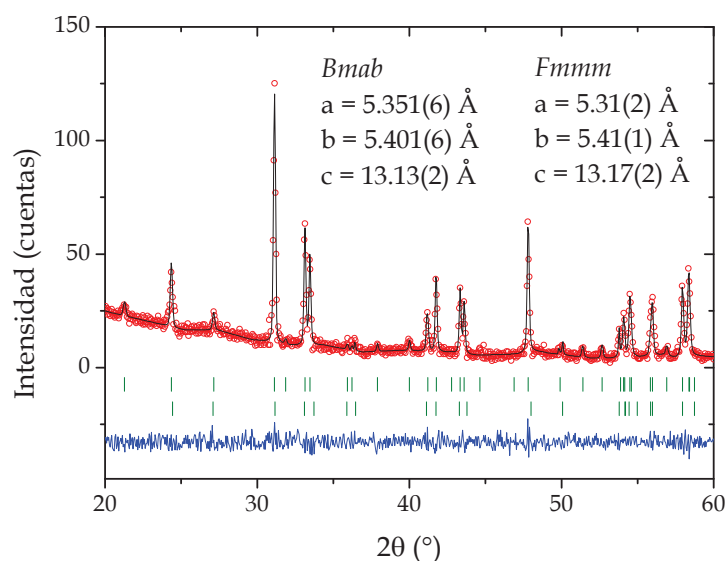


Figura III.33. Refinamiento del perfil estructural del La_2CuO_4 oxidado a 700 mV durante 72 h y reducido posteriormente a -60 mV durante el mismo tiempo. En rojo se muestra el difractograma experimental realizado sobre la muestra en pastilla, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes a los grupos espaciales Bmab y Fmmm.

En la siguiente tabla se recoge un resumen de los valores correspondientes a los refinamientos del material oxidado y de los reducidos:

Tabla III.12. Parámetros de los refinamientos de las fases de La_2CuO_4 oxidada durante 72 h a 700 mV y, reducida posteriormente 72 h a -60 mV, -200 mV y -420 mV.

Muestra	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _{wp}	R _{exp}	R _B	X ²
Ox 700 mV 72 h	Fmmm	5.3581(3)	5.4012(3)	13.1571(8)	380.121(2)	3.9	3.4	4.9	1.3
Ox+Red -60mV	Fmmm	5.31(2)	5.41(1)	13.17(2)	380.1(8)	10.1	5.2	7.1	3.8
	Bmab	5.351(6)	5.401(6)	13.13(2)	381.5(7)			3.4	
Ox+Red -200mV	Bmab	5.351(5)	5.398(5)	13.13(1)	383.8(6)	8.7	5.6	5.9	2.4
Ox+Red -420mV	Bmab	5.350(4)	5.397(4)	13.13(1)	383.1(2)	5.2	4.9	3.6	1.1

Tal y como se puede deducir de los resultados de los refinamientos, se aprecia un aumento del volumen y de los parámetros a y b en contraposición con una disminución de c

al aumentar el grado de reducción de las muestras. Esta situación sigue la misma línea que los resultados del epígrafe anterior.

En cuanto al contenido de oxígeno de estas muestras, los resultados obtenidos a partir de las yodometrías han sido los siguientes:

Tabla III.13. Contenido de cobre en sus diversos estados de oxidación y de oxígeno determinado a partir de yodometría.

Muestra	Cu ¹⁺ por fórmula	Cu ²⁺ por fórmula	Cu ³⁺ por fórmula	Contenido de oxígeno
Ox 700 mV 72 h	-	0.85 ± 0.02	0.15 ± 0.02	4.08 ± 0.02
Ox+Red -60 mV	-	0.95 ± 0.02	0.05 ± 0.02	4.03 ± 0.02
Ox+Red -200 mV	0.15 ± 0.02	0.85 ± 0.02	-	3.93 ± 0.02
Ox+Red -420 mV	0.14 ± 0.01	0.86 ± 0.01	-	3.93 ± 0.01

Del mismo modo, se realizaron espectros XPS de las mismas muestras, obteniendo los resultados mostrados en las Figuras III.34, 35, 36, 37, 38 y 39 así como en la Tabla III.14.

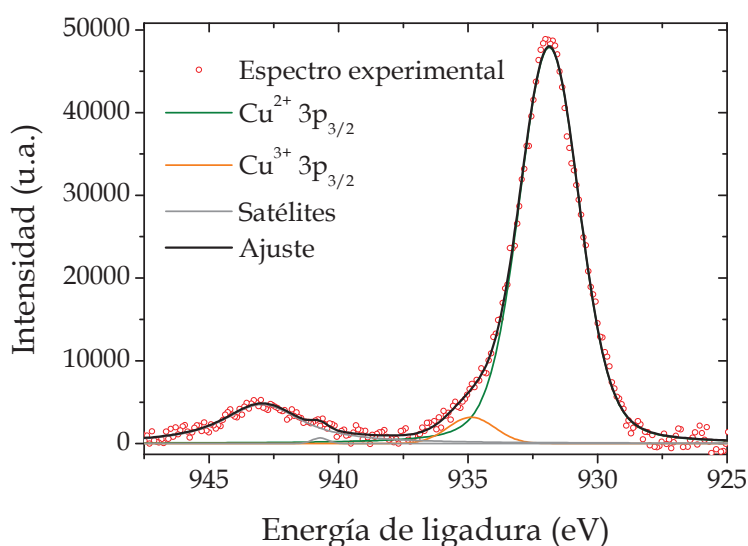


Figura III.34. Espectro XPS ajustado del Cu 3p_{3/2} para la muestra de La₂CuO₄ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -60 mV.

En la Figura III.34 se puede observar la deconvolución del espectro en dos picos con función Voigt tal y como se describía en el epígrafe anterior. El primero de ellos corresponde a la energía de enlace del Cu³⁺ y está centrado en 934.4 eV, el segundo, corresponde a Cu²⁺ y se encuentra centrado a 931.8 eV.

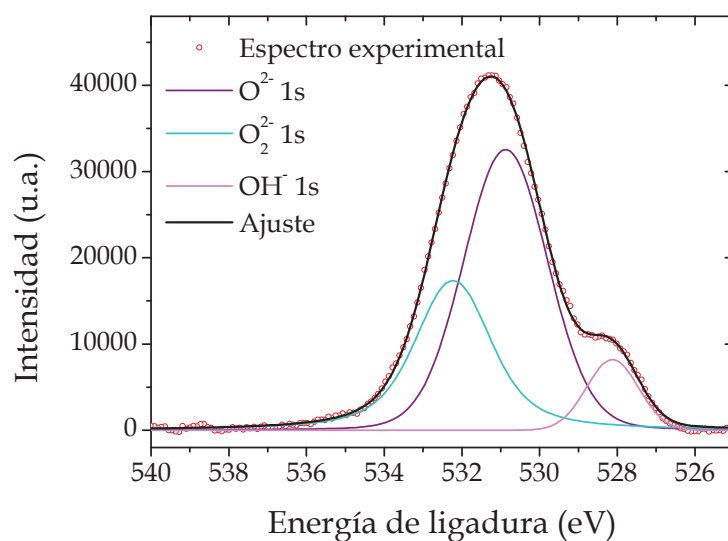


Figura III.35. Espectro XPS ajustado del O 1s para la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -60 mV.

En la Figura III.35 se muestra cómo el pico correspondiente a la energía de enlace 1s del oxígeno está conformado por tres componentes: O_2^- a 532.2 eV, O^{2-} a 530.9 eV y OH^- a 528.1 eV.

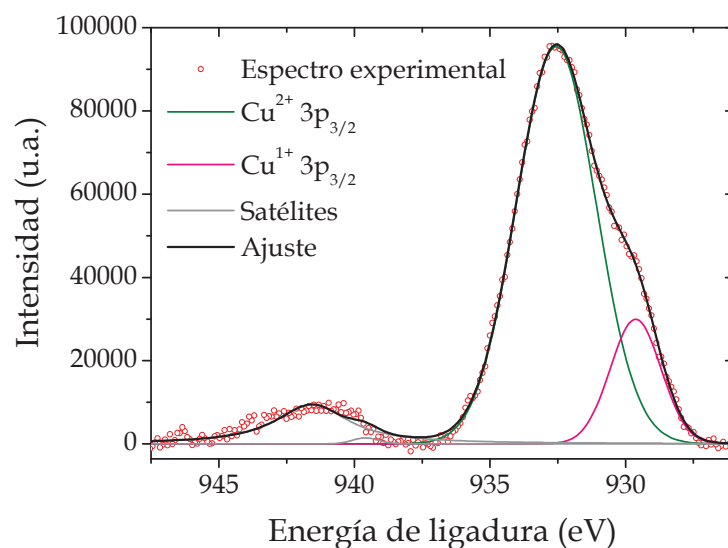


Figura III.36. Espectro XPS ajustado del Cu $3p_{3/2}$ para la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -200 mV.

En la Figura III.36 se puede observar el ajuste del espectro a dos picos. El primero de ellos corresponde a la energía de enlace del Cu^{2+} y está centrado en 932.5 eV, el segundo, corresponde a Cu^{1+} y se encuentra centrado a 929.7 eV.

En la Figura III.37 se muestra el espectro XPS del O 1s. La deconvolución descompone el pico en otros dos: a 530.2 eV el correspondiente al O^{2-} y a 528.0 eV el pico 1s del oxígeno del anión hidróxido.

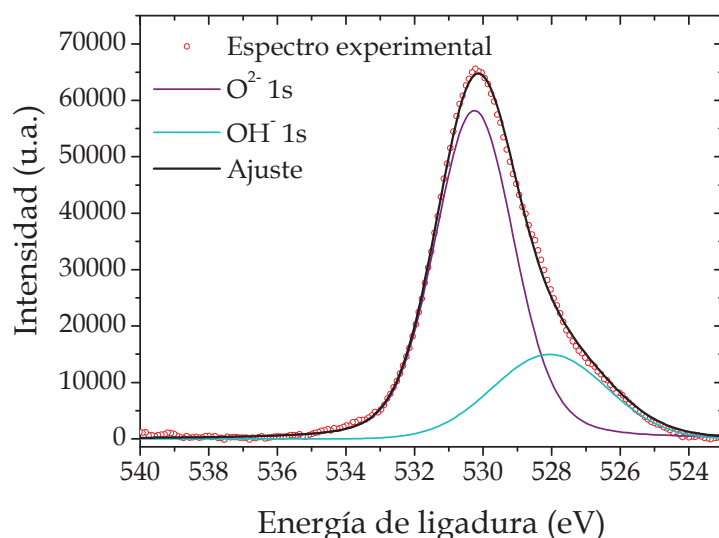


Figura III.37. Espectro XPS ajustado del O 1s para la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -200 mV.

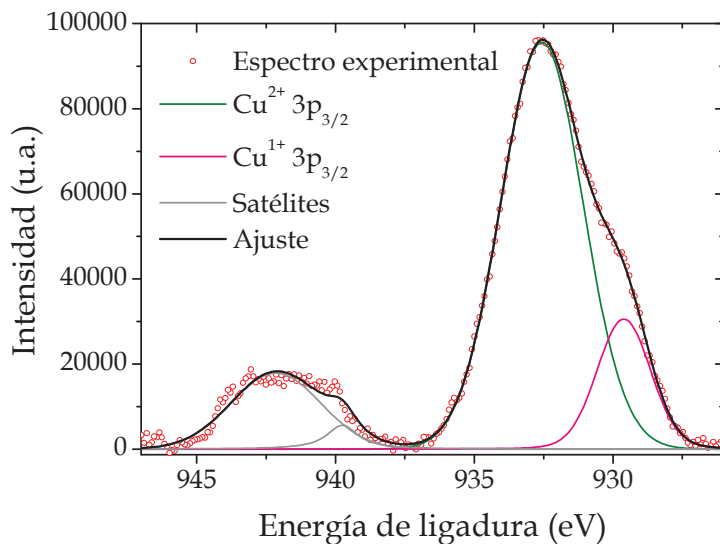


Figura III.38. Espectro XPS ajustado del Cu $3p_{3/2}$ para la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -420 mV.

En la Figura III.38 se muestra el espectro XPS correspondiente al Cu $3p_{3/2}$. El pico puede deconvolucionarse en dos componentes. El principal se asigna a Cu^{2+} y aparece a una energía de 932.5 eV. El segundo pico que se ha ajustado se debe a la presencia de Cu^{1+} y aparece a una energía de 929.6 eV.

En la Figura III.39 se representa el espectro del oxígeno 1s. Se pueden apreciar dos picos que conforman la señal XPS. El que aparece a más baja energía (530.8 eV) corresponde a la contribución del anión O^{2-} . El pico a mayor energía corresponde al OH^- visible a 528.8 eV.

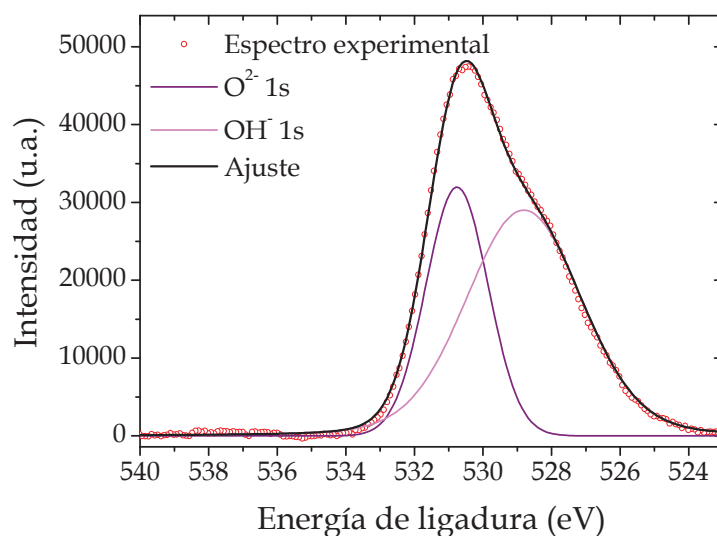


Figura III.39. Espectro XPS ajustado del O 1s para la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -420 mV.

Tabla III.14. Sumario de los datos de los ajustes de los espectros XPS del Cu $2p_{3/2}$ de las muestras de La_2CuO_4 oxidadas a 700 mV durante 72 h y posteriormente reducidas

	Ox 700mV 72h	Ox+Red -60mV	Ox+Red -200mV	Ox+Red -420mV
E Cu^{1+} (eV)	-	-	929.7 ± 0.1	929.6 ± 0.1
A Cu^{1+} ($\text{c}^{\cdot}\cdot\text{eV}$)	-	-	70062.403 ± 0.003	76683.114 ± 0.002
Cu^{1+} por fórmula	-	-	0.166 ± 0.003	0.178 ± 0.002
E Cu^{2+} (eV)	932.3 ± 0.1	931.8 ± 0.1	932.5 ± 0.1	932.5 ± 0.1
A Cu^{2+} ($\text{c}^{\cdot}\cdot\text{eV}$)	68357.502 ± 0.002	153407.001 ± 0.001	350864.310 ± 0.003	354505.133 ± 0.002
Cu^{2+} por fórmula	0.838 ± 0.002	0.955 ± 0.001	0.834 ± 0.003	0.822 ± 0.002
E Cu^{3+} (eV)	934.055 ± 0.1	934.38 ± 0.1	-	-
A Cu^{3+} ($\text{c}^{\cdot}\cdot\text{eV}$)	13190.547 ± 0.002	7219.337 ± 0.001	-	-
Cu^{3+} por fórmula	0.162 ± 0.002	0.045 ± 0.001	-	-
Oxígeno por fórmula	4.081 ± 0.002	4.022 ± 0.001	3.917 ± 0.003	3.911 ± 0.002

*c=cuentas, como unidad arbitraria de la intensidad

A continuación, se muestran los datos de la caracterización del comportamiento resistivo de los materiales oxidados y posteriormente reducidos.

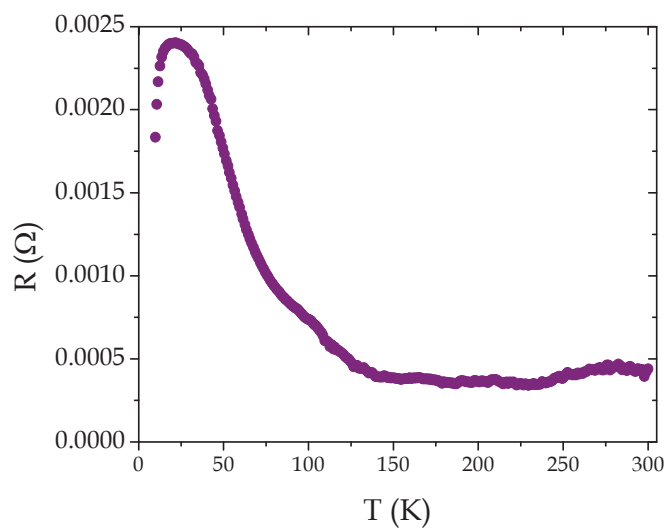


Figura III.40. Medida de resistencia eléctrica frente a la temperatura para para la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -60 mV

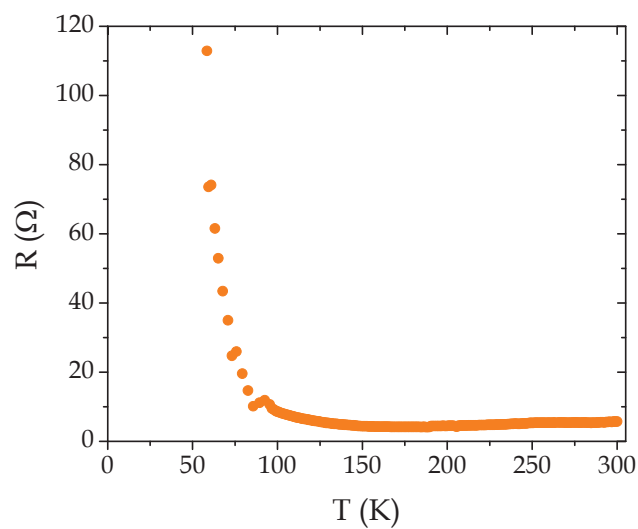


Figura III.41. Medida de resistencia eléctrica frente a la temperatura para para la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -200 mV

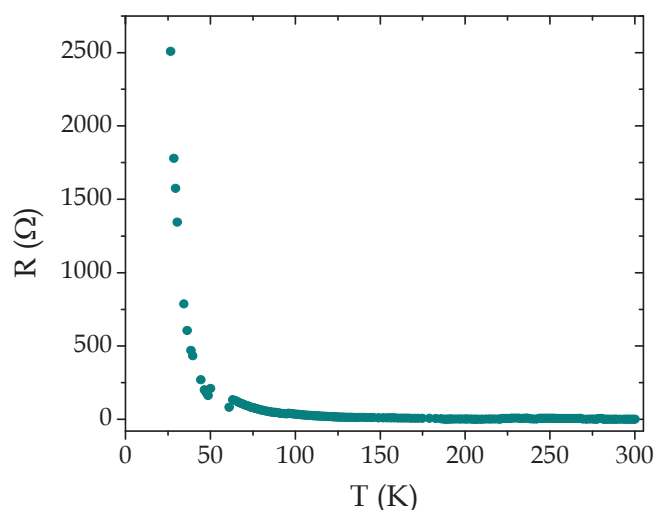


Figura III.41. Medida de resistencia eléctrica frente a la temperatura para para la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -420 mV

De los datos mostrados en las figuras anteriores se puede apreciar cómo ninguna alcanza un valor de resistencia nulo pero el comportamiento resistivo varía. En la muestra reducida a -60 mV la resistencia comienza a caer a un valor de 22 K, apuntando hacia una tendencia de comportamiento superconductor.

III.6. Discusión de los resultados

A la vista de los resultados plasmados en los dos epígrafes anteriores, en este apartado se pretende elaborar una discusión sobre los mismos que proporcione una relación coherente entre la estructura y composición de los materiales oxidados y sus propiedades.

En primer lugar, en lo que respecta a la síntesis y a la sinterización del material de partida, se ha logrado una fase pura y un grado de compactación idóneo para llevar a cabo posteriormente la oxidación electroquímica. Por otro lado, la caracterización electroquímica completa de la muestra de partida, ha permitido conocer los procesos *redox* que tienen lugar en la muestra al hacer pasar por ella corriente eléctrica en una celda electroquímica. La determinación de la correspondencia entre cada pico y la reacción que tiene lugar es algo novedoso en el estudio de óxidos mixtos. Gracias a esta caracterización se han podido determinar las condiciones óptimas de oxidación y posterior reducción.

En lo referente a la oxidación electroquímica del La_2CuO_4 en diferentes condiciones, cabe destacar en primer lugar que todas las condiciones son válidas para lograr introducir oxígeno salvo la oxidación a 0.4 V durante 12 h, que no resulta suficiente y da lugar al $\text{La}_2\text{CuO}_{3.95}$, muy similar a la fase de partida sintetizada y descrita en la bibliografía, ambas con estructura ortorrómbica *Bmab* (ver Figuras III.3 y AI.1 del Anexo 1 y Tablas III.2 y AI.1).

Las muestras restantes son en todos los casos superconductoras. Su estructura varía entre ser monofásica, *Fmmm* para contenidos de oxígeno superiores 0.055, o bifásica, *Bmab* + *Fmmm* para contenidos de oxígeno comprendidos entre 0.010 y 0.055. El refinamiento de la estructura concuerda con los contenidos de oxígeno calculados por yodometría tal y como se muestra en la Tabla III.15, concordando con lo previsible según el diagrama de fase en función del contenido de oxígeno y de la temperatura (ver Figura III.14) [133].

Tabla III.15. Relación entre los grupos espaciales a los que se ajustan las estructuras de las diferentes muestras y su contenido de oxígeno.

Muestra	G.E.	Contenido de oxígeno
Sin oxidar	<i>Bmab</i>	3.96 ± 0.05
400 mV 12 h	<i>Bmab</i>	3.95 ± 0.03
400 mV 48 h	<i>Bmab+Fmmm</i>	4.02 ± 0.03
400 mV 72 h	<i>Fmmm</i>	4.02 ± 0.04
500 mV 12 h	<i>Bmab+Fmmm</i>	4.01 ± 0.02
500 mV 48 h	<i>Bmab+Fmmm</i>	4.01 ± 0.02
500 mV 72 h	<i>Fmmm</i>	4.06 ± 0.02
600 mV 12 h	<i>Fmmm</i>	4.06 ± 0.04
600 mV 48 h	<i>Fmmm</i>	4.06 ± 0.01
600 mV 72 h	<i>Fmmm</i>	4.07 ± 0.02
700 mV 12 h	<i>Fmmm</i>	4.07 ± 0.01
700 mV 48 h	<i>Fmmm</i>	4.07 ± 0.01
700 mV 72 h	<i>Fmmm</i>	4.08 ± 0.01
700 mV 7 días	<i>Fmmm</i>	4.08 ± 0.03

El cálculo del contenido de oxígeno a través de los espectros de XPS del Cu para la muestra oxidada durante 72 h a 700 mV, es coherente con el obtenido por yodometría. Cabe mencionar que se seleccionó esta muestra para medir su espectro de fotoemisión de Rayos X por ser considerada la que mejores resultados ha producido. A un nivel equivalente se encuentra la oxidada al mismo potencial durante 7 días, pero la extensión del tiempo no conduce a ninguna variación estructural, composicional o de las propiedades.

Teniendo en cuenta los resultados de las propiedades eléctricas y magnéticas de las muestras oxidadas, se percibe que existen diferencias entre la T_c determinada a partir de unas medidas u otras. Esto se debe a que las medidas de resistencia eléctrica son de carácter superficial, mientras que las magnéticas son *bulk* o de todo el volumen de muestra. Puesto que la adsorción del oxígeno generado electroquímicamente a través de la especie OH^- ocurre en la superficie del electrodo de trabajo, la superficie puede encontrarse más oxidada que el interior de la pastilla. Independientemente de estas diferencias, ambas medidas conducen a la conclusión de que un incremento del potencial (dentro de los límites permitidos por la barrera del electrolito) conduce a un aumento de la T_c hasta un valor máximo (46 K según las

medidas de resistencia) y de la fracción superconductora. Por otro lado, un incremento del tiempo de oxidación, también se traduce en un incremento de la T_c hasta llegar de nuevo al valor máximo, donde un incremento del tiempo no favorece ni la temperatura crítica ni la fracción superconductora. De este modo, se consideran condiciones óptimas de oxidación 700 mV y 72 h.

A la hora de comprender lo que ocurre al oxidar desde el punto de vista estructural y de las propiedades en conjunto, es necesario comparar la T_c en función del volumen de celda. Esta comparación se muestra en la *Figura III.42*.

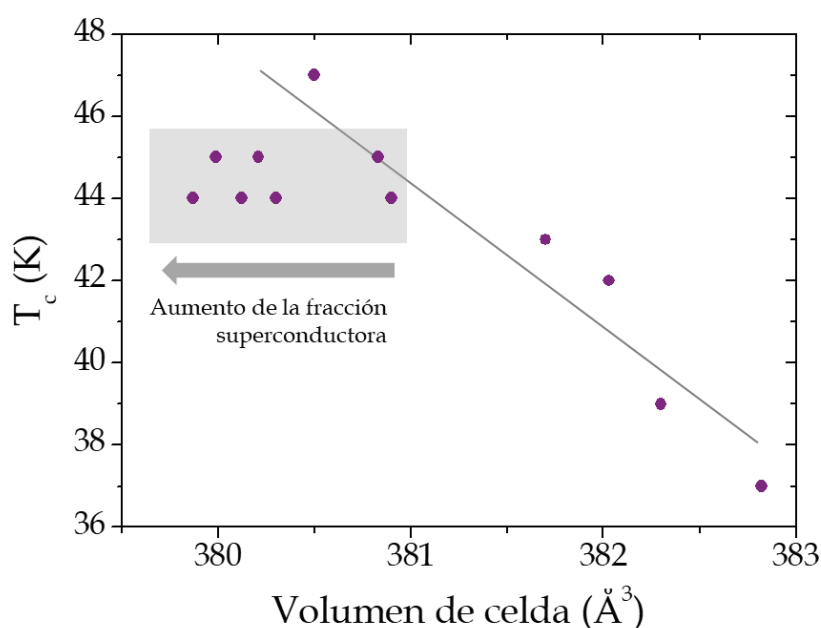


Figura III.42. Representación de la T_c obtenida de los datos de resistencia de las diversas muestras oxidadas en función del volumen de la celda unidad.

En la figura anterior se puede apreciar cómo una disminución del volumen de celda conlleva un aumento de la T_c como tendencia general. Esta variación ocurre según lo esperado para los cupratos superconductores [139]. En la zona sombreada aparecen dos series de datos que presentan la misma T_c . En esos casos, se observa que la fracción superconductora aumenta con la disminución del volumen de la celda unidad (aunque la T_c se mantiene constante). Este hecho se puede explicar del siguiente modo: una vez alcanzada la temperatura crítica máxima (en torno a 45 K), la oxidación progresa a nivel microestructural en el sentido de aumentar la cantidad de dominios oxidados, incrementándose así el valor de la fracción superconductora. Es por ello que las medidas de difracción que determinan parámetros estructurales promedio, conducen a un valor del volumen de la celda menor.

Un hecho relevante y que cabe destacar de los datos obtenidos de las medidas eléctricas, son los valores de la resistencia. Si bien es cierto que no se han tomado valores de resistividad (por tratarse de pastillas semicirculares, que entrañan una elevada complicación para la determinación de la superficie activa por el método de las cuatro puntas), las muestras pueden considerarse comparables entre sí desde el punto de vista morfológico y geométrico. Teniendo esto en cuenta, se puede observar que todos los materiales con un mayor contenido

de oxígeno o mayor proporción de Cu^{3+} presentan menor resistencia eléctrica que el material de partida. Este hecho corrobora que una mayor oxidación mejora la conducción eléctrica a través del dopado del material, que conlleva la generación de Cu^{3+} y la conformación de los planos superconductores que permiten el movimiento de los portadores de carga.

Por último, cabe destacar lo referente a las especies de oxígeno presentes en la muestra oxidada a 700 mV durante 72 h. Se puede detectar inequívocamente en el espectro XPS del O 1s a través del ajuste, la especie O_2^{2-} tal y como se sugería en los trabajos previos de oxidación electroquímica del La_2CuO_4 . De este modo queda corroborado el mecanismo propuesto por Wattiaux y colaboradores y mostrado en este trabajo en las ecuaciones III.2 – III.6.

En cuanto a la reducción del La_2CuO_4 oxidado previamente, se ha podido confirmar la hipótesis relacionada con las reacciones *redox* que ocurren en cada pico de la ciclovoltamperometría, es decir, la reversibilidad de la inserción/extracción de las especies oxígeno. Este hecho se puede afirmar por la fase a la que conduce cada punto de reducción, estudiada a través de difracción de Rayos X, yodometría, XPS y propiedades eléctricas. Así, se confirma que las muestras oxidadas a -420 mV y a -200 mV conducen a la extracción del oxígeno insertado, alcanzando una situación donde su estructura se justifica por el grupo espacial *Bmab*, no aparece Cu^{3+} en el espectro XPS del Cu $2p_{3/2}$ y sí Cu^{1+} , el contenido de oxígeno es inferior a 4 y se comportan como semiconductoras. Las diferencias entre ellas son un contenido de oxígeno ligeramente menor y una resistencia mayor en la muestra reducida a menor potencial. Todos los datos corroboran pues que los dos picos de la CV que aparecen a -588 mV y -280 mV corresponden efectivamente a la formación de Cu^{2+} a partir de Cu^{1+} (ver Figura III.12 y Tablas III.3 y 4).

Por otro lado, la muestra reducida a -60 mV, se encuentra en un estado cercano al superconductor. Su gráfica de resistencia (Figura III.40) muestra cómo a partir de 22 K comienza a decaer la resistencia, apuntando hacia un comportamiento superconductor que no termina de hacerse visible por el límite de temperatura impuesto por el He líquido utilizado para las medidas, quedando únicamente como una tendencia de la curva. Es por ello que en este caso se ha extraído parte del oxígeno introducido previamente pero no el suficiente como para alcanzar el estado semiconductor puro. Esto queda demostrado en los valores del contenido de oxígeno, intermedio entre las muestras más reducidas y la oxidada completamente. Esto concuerda con la posición del potencial de reducción en la curva CV, que se encuentra en el punto intermedio entre los picos de formación del Cu^{2+} y Cu^{3+} .

La presencia de la especie OH^- a pesar de los lavados pertinentes tras la oxidación, permite deducir que largos períodos en la celda electroquímica, conducen a la adsorción en la superficie de aniones hidróxido. Este hecho es posiblemente el que justifique también que la muestra reducida a -60 mV presente un indicio de superconductividad a 22 K a pesar de esperarse una mayor T_c para el contenido de oxígeno calculado. Las especies OH^- superficiales dificultan las medidas de transporte, de carácter superficial, por la modificación que ocasionan en la textura del material.

Para terminar este capítulo es importante resaltar lo más relevante de los resultados obtenidos:

- ♦ La oxidación electroquímica es, ciertamente, un método altamente efectivo para conseguir la fase superconductora del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$.
- ♦ El estudio en un amplio rango de condiciones de oxidación ha conducido a establecer como óptimas la aplicación de un potencial constante de 700 mV durante 72 h. La muestra así oxidada presenta un contenido de oxígeno de 4.081,

una T_c de 44 K y una %SC del 87%. Estos valores son los más altos encontrados hasta ahora en la oxidación electroquímica de este material a temperatura ambiente.

- ◆ El conocimiento y control exhaustivos de la ciclovoltamperometría del La_2CuO_4 ha permitido diseñar experimentos de oxidación y de reducción que conducen a las especies de cobre deseadas, derivando también en un contenido en oxígeno específico. En este sentido se puede afirmar que se ha logrado un grado de control sobre la técnica y sobre el material que conduce a la inserción/desinserción de oxígeno a voluntad.
- ◆ Cabe señalar, asimismo, la contribución que se ha aportado al debate en torno a las discrepancias surgidas a lo largo de los años en el estudio del La_2CuO_4 oxidado electroquímicamente en lo que a las especies de oxígeno que intervienen se refiere, es un hecho a destacar. De acuerdo con los resultados electroquímicos y espectroscópicos obtenidos en este trabajo, se confirma el mecanismo oxidativo, propuesto por Grenier, que pasa por la transformación de las especies OH^- del electrolito en especies peróxido, que se adsorben en el material y se transforman en aniones óxido mediante la liberación de oxígeno gas. Los aniones O^{2-} se insertan en la estructura por procesos de difusión a través de los túneles de las posiciones intersticiales vacías ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$).

Capítulo IV. Modificación electroquímica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

El óxido de ytrio, bario y cobre de composición $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$, se conoce habitualmente como *Ybacuo*, *YBCO* o *123* por su estequiometría catiónica. A lo largo de este capítulo se presenta todo lo referente a su síntesis, su caracterización electroquímica y el procedimiento de oxidación, precedido de una breve introducción para contextualizar todo lo referente a este material.

Tal y como se adelantaba en el *Capítulo I* de esta memoria, el *Ybacuo* se descubrió en 1987, un año después del hallazgo del primer cuprato superconductor, el *Balacuo* [14]. Fue sintetizado por primera vez por los grupos de Chu y Wu, y aunque no obtuvieron una fase pura, encontraron una T_c de 93 K, la más alta hasta ese momento [17]. Unos meses después, Cava y colaboradores consiguieron preparar la fase pura, deduciendo que la formación de la *fase verde*, la impureza más común del *Ybacuo* de composición Y_2BaCuO_5 , se debe a la temperatura empleada durante la síntesis [18]. Este descubrimiento y la caracterización de la estructura cristalina, se llevaron a cabo casi de manera simultánea en multitud de laboratorios. Algo más adelante, en el mismo año, se obtuvieron, también en España, nuevos miembros de la familia del *Ybacuo*, sustituyendo el Y por Sm, y posteriormente por la mayoría de las tierras raras, alcanzándose la temperatura crítica de 96.5 K [19], la más alta hasta el momento.

En tan solo los nueve meses que restaban de 1987 desde el descubrimiento del *Ybacuo*, surgieron trabajos en todo el mundo relacionados con aspectos como la optimización de la síntesis y de la oxidación [140], [141], búsqueda de nuevos métodos de síntesis [142], obtención de monocristales y láminas delgadas (para el estudio del efecto túnel) [143]–[146], caracterización a través de técnicas espectroscópicas y microscópicas [147], [148], estudio de la estructura cristalina y magnética [46], [149], obtención de un diagrama de fases considerando la mezcla de los óxidos de Y, Ba y Cu [150], estudios acerca de los estados de oxidación del cobre [151], [152] o evaluaciones acerca de su estabilidad en diferentes atmósferas [153]. Quizá por todo esto y por los miles de artículos publicados hasta la fecha, tal y como se plasmaba en la *Figura I.5*, habría que concederle al *Ybacuo* el título del *material cerámico, más estudiado* en la Física y Química del Estado Sólido y en la Ciencia de Materiales de todos los tiempos.

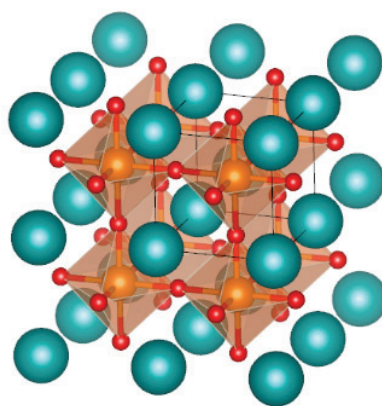


Figura IV.1. Representación del arquetipo de la estructura perovskita SrTiO_3 . En turquesa los cationes Sr^{2+} , en naranja Ti^{4+} y en rojo los aniones oxígeno. En negro aparece señalada la celda unidad.

En lo referente a la estructura cristalina del *Ybacuo*, está basada en la estructura *perovskita* (al igual que el La_2CuO_4 , que también posee en su estructura rasgos de este ordenamiento)

representada en la *Figura IV.1*. Esta última tiene como fórmula general ABO_3 , siendo A un catión divalente de un tamaño mayor que B (tetraivalente). La estructura se define como octaedros BO_6 que comparten vértices dejando cada 8 de estos un hueco central donde se sitúa el catión A, que tiene coordinación 12 con los aniones oxígeno [16]. Aunque la celda unidad del mineral perovskita, $CaTiO_3$, es ortorrómbica, la fase de estroncio, $SrTiO_3$, es cúbica de dimensiones $a \approx 3.8 \text{ \AA}$, y constituye el aristotipo de la estructura. Todas las fases que derivan de esta última, definen su celda unidad en referencia al parámetro reticular del aristotipo, al que se denomina a_p de forma general.

El *Ybacuo* presenta una estructura tipo *perovskita* triple, siendo $c = 3a_p$, tal y como se representa en la *Figura IV.2*. Se puede describir como láminas de pirámides $[Cu-O_5]$ enfrentadas por sus bases. Entre estas capas de pirámides se encuentran los cationes ytrio mientras que los iones bario se sitúan en el plano formado por las cúspides de las pirámides. En la vertical de esos oxígenos apicales, se sitúa otro plano de cationes cobre paralelo al que forman las pirámides. Normalmente se designa Cu1 al situado en los vértices de la celda unidad y Cu2 al presente en el centro de las bases de las pirámides.

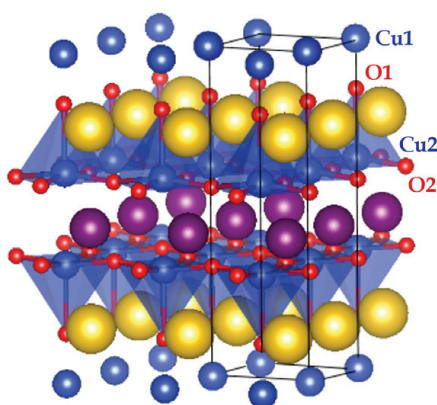


Figura IV.2. Representación de la estructura del $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ para $y = 1$. En azul los cationes cobre, en amarillo el bario, en morado el ytrio y en rojo el oxígeno. Las líneas negras señalan la celda unidad.

En la figura anterior se muestra la estructura del *Ybacuo* para un contenido de oxígeno de 6. En esta situación, la fase es tetragonal, respondiendo a la simetría del grupo espacial $P4/mmm$ [46]. Al insertar oxígeno en la estructura, la celda unidad pasa a ser ortorrómbica $Pmmm$ [49], [154]. Resumiendo brevemente lo ya explicado en el *Epígrafe I.2*, el oxígeno extra introducido en la estructura se inserta en la zona donde se sitúa el Cu1 o reserva de carga, formando cadenas O-Cu-O. La oxidación del material conduce a la aparición de Cu^{3+} por el mecanismo de dopaje por huecos (ver *Figuras I.12 y 13*).

Para la fase $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ ocurre una variación estructural observada por Cava y colaboradores en 1990 [46]. En este caso, el oxígeno se sitúa en cadenas alternas en la dirección del eje a , apareciendo una superestructura que duplica el valor de a . Esta estructura se observa únicamente a través de microscopía electrónica de transmisión y difracción de neutrones [155]–[158]. La T_c de esta fase es de 60 K, y es la responsable de que aparezca una meseta en la representación de la temperatura crítica en función del contenido de oxígeno (ver *Figura IV.3*). Los datos que aparecen en la mencionada gráfica están tomados de diversos trabajos, citados en el pie de figura.

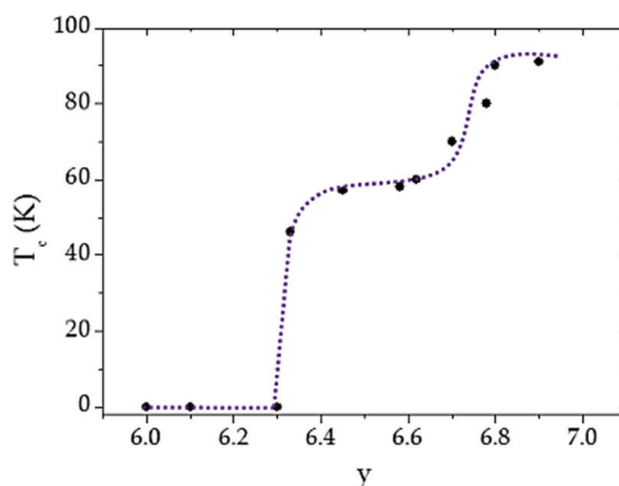


Figura IV.3. Representación de la temperatura crítica en función del contenido de oxígeno en el Ybaco . En morado se muestra una línea de ajuste visual de la tendencia de los datos [43], [47], [148].

En cuanto a las técnicas de oxidación empleadas para el Ybaco , aparecen dos metodologías recogidas en la bibliografía. La síntesis en aire, realizada a través del método cerámico con un enfriamiento no controlado, conduce directamente a una fase superconductora con un contenido de oxígeno de entre 6.4 y 6.6 pero bajas fracciones superconductoras y T_c y mezcla de fases con diversos contenidos de oxígeno [46]. Para optimizar el proceso de oxidación y conseguir optimizar parámetros como la fracción superconductora o la T_c , es necesario realizar la síntesis en dos etapas principales. La primera consiste en reducir la fase obtenida de la síntesis o realizar un proceso de congelación del estado de equilibrio (*quenching*) durante la reacción de formación. Una vez obtenida la fase reducida, (con un contenido de oxígeno cercano a 6 y no superconductora) la segunda etapa consiste en la oxidación de la misma a temperatura moderada. En la bibliografía se describen principalmente dos métodos. Por un lado, el clásico recocido en oxígeno a una temperatura moderada conduce a la fase de mayor T_c (93 K), mayor fracción superconductora (80%) y un contenido de oxígeno de 6.95 [159]. Las condiciones de este procedimiento son 573 K y 24 h. Otro método es la oxidación con un plasma generado en atmósfera de O_2 [160]. Este método, mucho menos utilizado y reportado, conduce al material con una T_c de 80 K y un contenido de oxígeno de 6.7.

Una vez enmarcada la cuestión referente al Ybaco se van a presentar los resultados obtenidos en este trabajo. Se ha utilizado un método de oxidación no empleado hasta el momento para este material como es la oxidación/reducción electroquímica. Se trata de controlar la cantidad de oxígeno introducida y, estudiar la reversibilidad del proceso reduciendo el material oxidado. Los resultados se van a exponer siguiendo el mismo esquema que en el capítulo anterior.

IV.1. Síntesis y sinterización

La síntesis del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ se llevó a cabo mediante el método cerámico convencional en cuatro etapas:

Descarbonatación del Y_2O_3 y deshidratación del BaCO_3

Para garantizar que el óxido de ytrio no contiene impurezas derivadas de la formación de carbonatos por el contacto con la atmósfera, se calienta el sólido en aire en un horno tipo mufla a 1173 K durante 12 h. A continuación, se pesa la cantidad necesaria en caliente (para impedir la formación de carbonatos).

Por otro lado, el BaCO_3 tiende a hidratarse, por lo que es necesario eliminar el agua antes de la pesada. Para ello, se calienta el reactivo en una estufa a 523 K durante 12 h y se pesa inmediatamente.

Precalcinado

Las cantidades estequiométricas de los óxidos precursores (Y_2O_3 99.9% *Aldrich*, BaCO_3 99% *Aldrich* y CuO 99.9999% *Aldrich*) se muelen en un mortero de ágata y se someten a un tratamiento térmico de 12 h a 1073 K en aire en un horno tipo mufla. Se obtiene un sólido negro en forma de polvo, mezcla de diversos óxidos.

Tratamiento térmico

Tras moler el sólido obtenido en el *precalcinado*, se empastilla (tomando 0.5 g de sólido y disponiéndolo en un troquel de 13 mm de diámetro donde se le aplica una fuerza de 2 Toneladas en una prensa hidráulica convencional, del mismo modo que en el caso del La_2CuO_4) y se introduce en el mismo para la reacción de síntesis a 1193 K durante 24 h. Se realiza un enfriamiento rápido o *quenching* entre dos placas de metal, que enfrían la pastilla de un modo inmediato, congelando el estado de equilibrio, obteniéndose así una fase reducida del *Ybaco* según la siguiente reacción:



Donde en este caso se ha obtenido un valor de $y \approx 0.15$.

Del proceso de síntesis se obtiene un sólido negro en forma de pastilla sinterizada con una densidad de aproximadamente un 75% con respecto a la cristalográfica. Las pastillas obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X. El refinamiento por el método de *Rietveld* realizado con el software *FullProf* se detalla en la *Figura IV.4* y en la *Tabla IV.1*.

Todas las pastillas presentan una marcada orientación preferente en todos los planos cristalográficos (*00l*), por lo que las intensidades de los máximos de difracción correspondientes a dichos planos aparecen aumentadas de forma anómala. Esto provoca que el perfil del difractograma sea muy diferente, en lo que a relaciones de intensidades se refiere, con respecto al obtenido normalmente para la misma fase en polvo tamizado. Este hecho ha complicado sobremanera el refinamiento de los datos, pero se ha logrado un resultado satisfactorio gracias a la inserción de parámetros en el ajuste *Rietveld* que consideran dicha orientación preferencial. El mayor nivel de acuerdo corresponde al grupo espacial $P4/mmm$ de celda unidad tetragonal. En lo referente a las posiciones cristalinas del oxígeno, se designa como O1 el oxígeno apical, O2 el que se encuentra en el plano superconductor y O3 el de la reserva de carga.

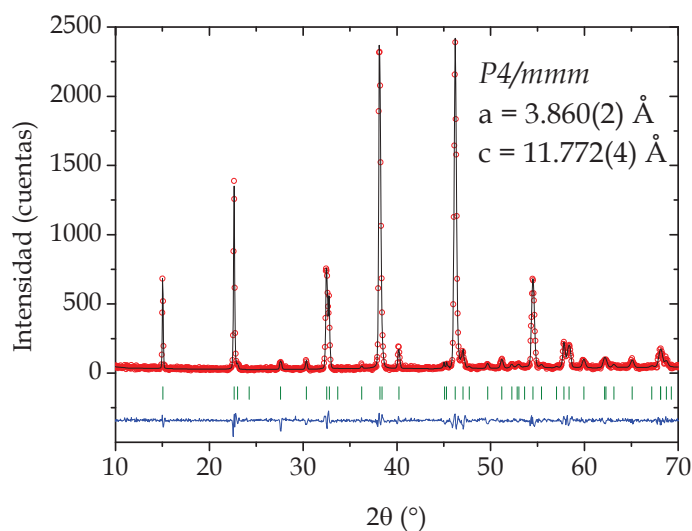


Figura IV.4. Refinamiento Rietveld del $\text{YBa}_2\text{CuO}_{6.150}$. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla IV.1. Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{YBa}_2\text{CuO}_{6.150}$. Las desviaciones estándar de los parámetros refinados se encuentran entre paréntesis. Los parámetros que no presentan error han sido fijados.

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.150} P4/ <i>mmm</i>									
a = 3.860(2) Å		b = 3.860(2) Å		c = 11.772(4) Å		V = 175.239(5) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Y	1 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	0.2510(3)	0.292(3)			
Ba	2 <i>h</i>	1/2	1/2	0.184(1)	0.4896(4)	0.663(5)			
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0.2487(3)	0.90(4)			
Cu2	2 <i>g</i>	0	0	0.322(8)	0.5034(6)	0.51(1)			
O1	2 <i>g</i>	0	0	0.15	0.5	0.5			
O2	2 <i>f</i>	1/2	0	0	0.5	0.5			
O3	4 <i>i</i>	1/2	0	0.35	1	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.345027		V = -0.012261		W = 0.011780		X = 0.103963		Y = 0.000143	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 5.2		R _{wp} = 6.1		R _{exp} = 4.2		R _B = 2.4		R _F = 3.0	χ ² = 2.1

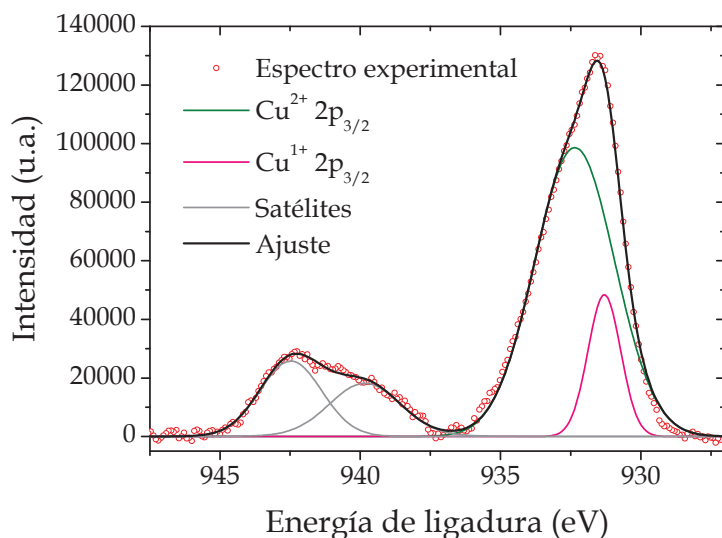


Figura IV.5. Espectro XPS Cu $2p_{3/2}$ de la muestra de $YBa_2Cu_3O_{6.150}$ sin oxidar.

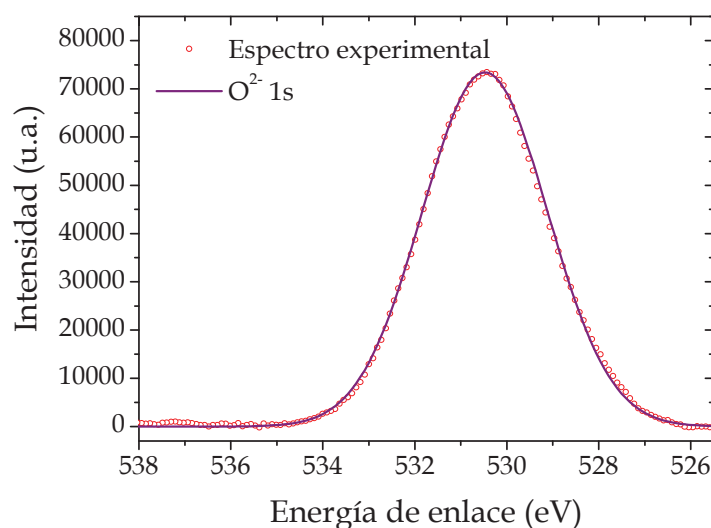


Figura IV.6. Espectro XPS del O $1s$ de la muestra de $YBa_2Cu_3O_{6.150}$ sin oxidar.

En cuanto al contenido en oxígeno del *Ybacuo* (mencionado anteriormente) se obtuvo por yodometría y por espectroscopía de fotoemisión de Rayos X, obteniéndose los resultados que se muestran en las Figuras IV.5 y 6 y en la Tabla IV.2. Los resultados de los análisis y ajustes de los espectros de XPS para el Cu $2p_{3/2}$ y el O $1s$, muestran las especies iónicas que contiene el material de partida, apareciendo picos asociados a Cu^{1+} , Cu^{2+} y O^{2-} .

En el ajuste del espectro XPS del Cu $2p_{3/2}$ (Figura IV.6) se puede apreciar el pico principal y su satélite correspondiente [136], conformados ambos a su vez por dos picos correspondientes a las contribuciones de Cu^{1+} y Cu^{2+} , que aparecen a 931.3 eV y 932.4 eV respectivamente. El error que aparece en la Tabla IV.1 asociado a la posición en energía de cada pico se ha obtenido a través del ΔE de los datos. En cuanto al error en el cálculo de las áreas es el derivado del ajuste.

El pico único que se observa en la *Figura IV.5* se asigna a la contribución 1s del anión óxido, únicamente ajustable a un único pico en la función *Voigt*.

En la siguiente tabla se muestran los resultados numéricos obtenidos del tratamiento de los espectros de XPS así como de las yodometrías. Se puede observar un claro acuerdo entre ambas técnicas.

Tabla IV.1. Sumario de los datos obtenidos del tratamiento de los espectros XPS y de la realización de valoraciones yodométricas de la muestra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.150}$ sin oxidar.

	XPS	Yodometría
E Cu^{1+} (eV)	931.3 ± 0.1	-
A Cu^{1+} (eV·c)	98739.489 ± 0.002	-
Cu^{1+} por fórmula	0.700 ± 0.002	0.66 ± 0.04
E Cu^{2+} (eV)	932.4 ± 0.1	-
A Cu^{2+} (eV·c)	324429.411 ± 0.002	-
Cu^{2+} por fórmula	2.300 ± 0.002	2.34 ± 0.04
Contenido en oxígeno	6.150 ± 0.002	6.17 ± 0.04

El último aspecto estudiado en la fase de *Ybacuo* obtenida ha sido su comportamiento eléctrico, midiendo la variación de la resistencia en función de la temperatura. El resultado se muestra en la *Figura IV.7*, donde se puede apreciar una tendencia típica de un material semiconductor. En la curva se puede apreciar un cambio en la pendiente de la curva asociado a una transición semiconductor (a altas temperaturas)-aislante (a bajas temperaturas).

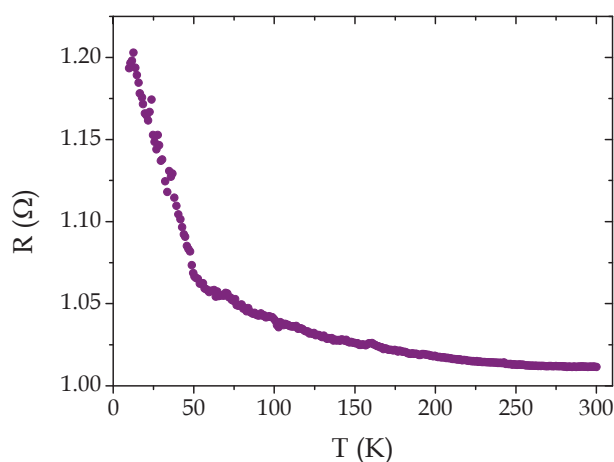


Figura IV.7. Representación de la resistencia eléctrica frente a la temperatura para la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.150}$ sin oxidar.

IV.2. Evaluación de la estabilidad en el electrolito

Antes de comenzar a caracterizar y oxidar electroquímicamente el *Ybacuo*, es necesario conocer su estabilidad en los medios que actúan como electrolito. Para ello, 0.25 g de muestra se introducen en sendos tubos de ensayo que contienen 2 ml del electrolito, dejándose en contacto ambas sustancias durante 24 h, 72 h, 7 días y 30 días. Los electrolitos evaluados han sido KOH 1M y DMSO puro. Las muestras obtenidas tras el contacto con el electrolito se caracterizaron mediante difracción de Rayos X. Los resultados se muestran en las siguientes figuras:

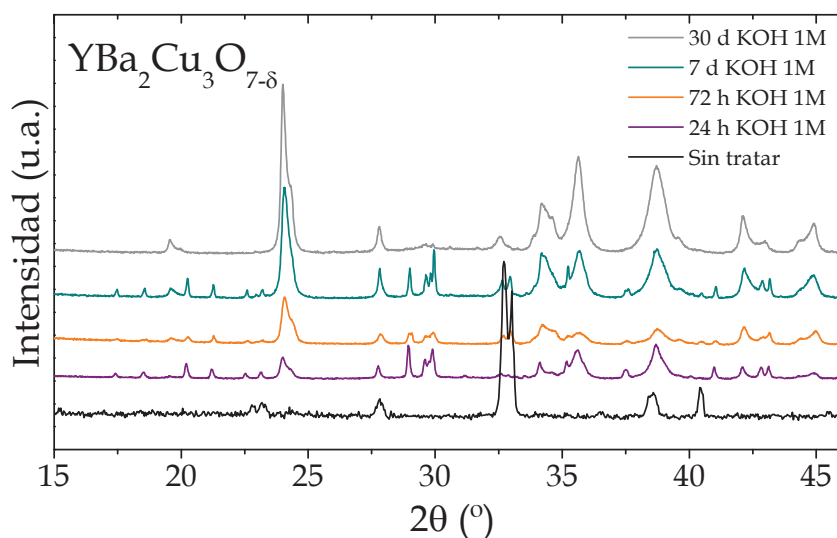


Figura IV.8. Difractogramas de Rayos X de las muestras de YBCO sometidas a las pruebas de estabilidad en KOH 1M comparadas con la muestra de partida.

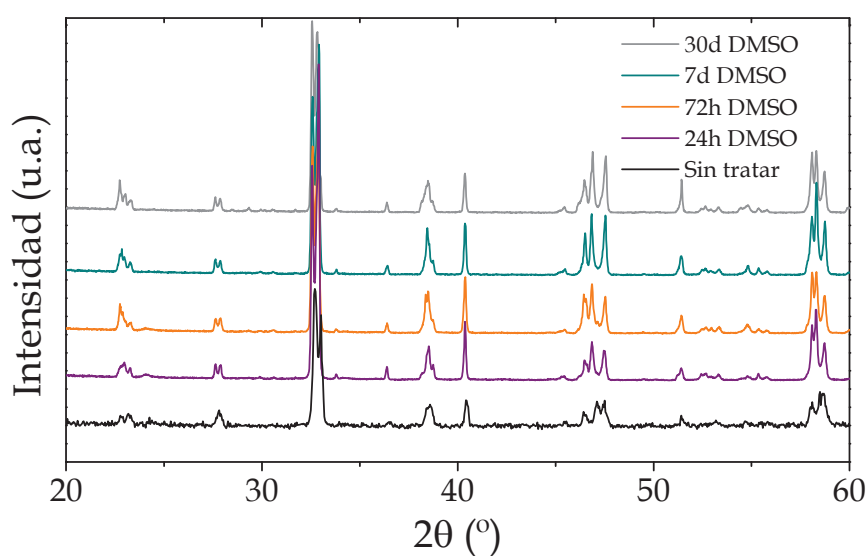


Figura IV.9. Difractogramas de Rayos X de las muestras de YBCO sometidas a las pruebas de estabilidad en DMSO comparadas con la muestra de partida.

Tal y como se puede observar en la *Figura IV.8* las muestras de *Ybacuo* sumergidas en KOH 1M se deterioran desde el primer momento, formándose los óxidos y carbonatos de los metales, aunque aún se aprecia *Ybacuo* como fase minoritaria.

Así mismo, se caracterizó el sólido obtenido tras 24 h de contacto con KOH mediante microscopía electrónica de barrido. En la *Figura IV.10* se muestran micrografías de la muestra, donde se pueden visualizar con claridad diversas morfologías que se traducen en una composición heterogénea de la muestra. Las partículas con forma acicular corresponden a carbonatos, las que poseen una morfología en forma de escamas son hidróxidos y las que son masivas pertenecen a óxidos.

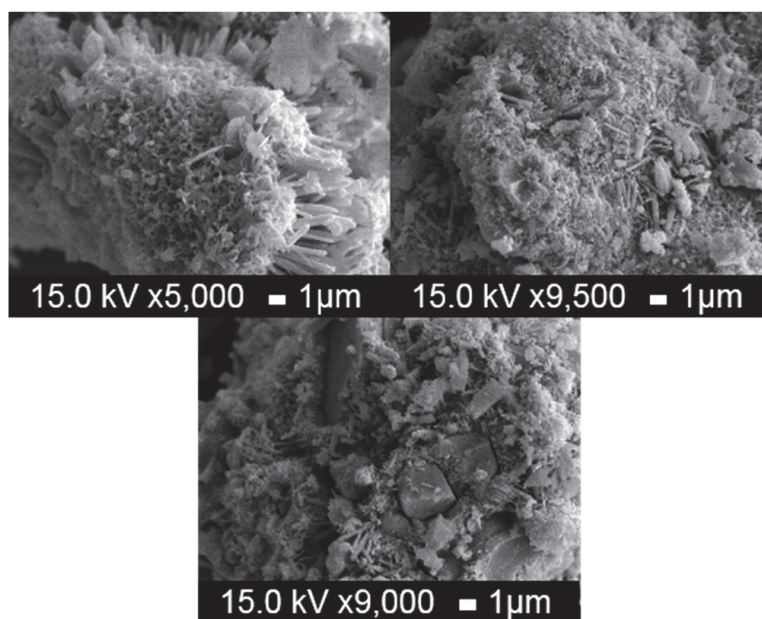


Figura IV.10. Composición de tres imágenes de SEM de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.150}$ sumergida en KOH 1M durante 24 h. Las tres imágenes representan tres zonas distintas de la muestra.

Sin embargo, en DMSO (*Figura IV.9*) la fase *Ybacuo* no se deteriora para ninguno de los tiempos, tal y como se puede apreciar en los difractogramas, de modo que este será el electrolito elegido para la caracterización y la oxidación electroquímica.

IV.3. Estudio por ciclovoltamperometría

Para caracterizar electroquímicamente el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, se ha seguido la misma metodología que en el capítulo anterior. Se trata de extraer de las ciclovoltamperometrías la información necesaria acerca de los procesos *redox* que tienen lugar en el material con la aplicación de corriente, con el fin último de seleccionar los potenciales adecuados para la oxidación de esta fase. La única diferencia con respecto al caso del La_2CuO_4 es el electrolito utilizado, por lo que la ventana de potencial disponible es ligeramente diferente (de -1.7 V a 1.4 V [161]).

Los experimentos de ciclovoltamperometría se llevaron a cabo en polvo compactado, mezclando el material objeto de estudio con pasta de carbono en relación 5:1. La mezcla se introduce en un electrodo como el mostrado en la *Figura III.7*. La pasta de carbono no interfiere en las propiedades electroquímicas y ayuda a compactar y mejorar la conducción eléctrica del material cerámico.

Los límites de la CV utilizados son los mismos que para el La_2CuO_4 , descritos en la ecuación III.7: se deja el sistema en reposo, midiendo el potencial a circuito abierto durante 15 min; a continuación, se reduce a -1.3 V y después se oxida hasta 1.1 V, retornando hasta 0 V para finalizar un ciclo.

En lo referente a la velocidad de barrido, se utilizó la misma que en el estudio del La_2CuO_4 (5 mV/s), conduciendo a una CV en la que se distinguen diversos picos de procesos de oxidación y de reducción, Figura IV.11.

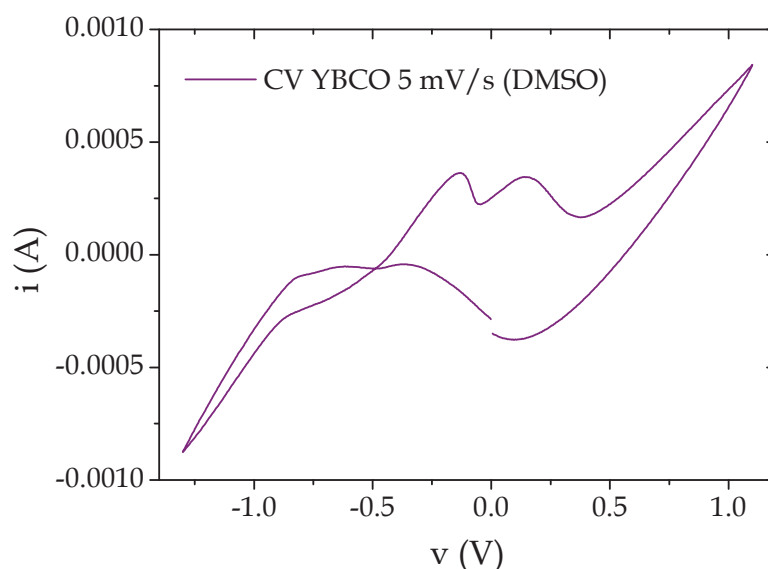


Figura IV.11. Voltamperometría cíclica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ realizada a 5 mV/s en DMSO.

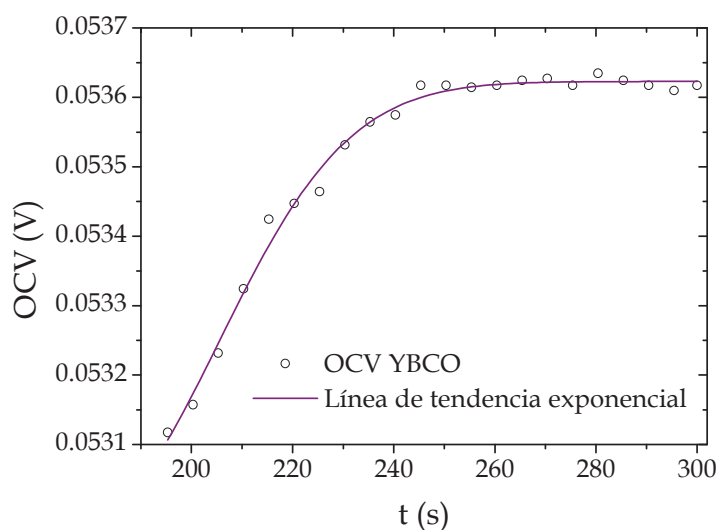


Figura IV.12. Representación de la variación del OCV con respecto al tiempo durante los 15 minutos de estabilización del sistema.

La estabilización de la pastilla colocada como electrodo de trabajo en el electrolito, ocurre durante los 15 minutos en los que se mide el potencial a circuito abierto del material. En la siguiente figura se muestra cómo varía el OCV durante este tiempo, llegando a alcanzar un

valor constante. La variación del OCV es similar a la que se mostraba para el La_2CuO_4 (Figura III.10), siguiendo una tendencia exponencial hasta la estabilización del valor del potencial a circuito abierto, tal y como se explicó en el caso del La_2CuO_4 . En este caso, la pendiente de la curva es mayor, por lo que el proceso de estabilización ocurre más rápido que para el La_2CuO_4 .

Volviendo al análisis de la CV del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, es necesario realizar la derivada de la curva obtenida para el primer ciclo, aunque solo se calculará para el sentido de la oxidación, pues el objetivo de este primer análisis es conocer a qué potenciales ocurren los procesos *redox* de oxidación. En la Figura IV.11 aparece representada la CV en sentido oxidativo y la primera derivada de esta. Los puntos en los que la derivada se hace cero, corresponden con máximos y mínimos en la curva CV. En el caso que nos ocupa, es necesario localizar los máximos (picos de oxidación).

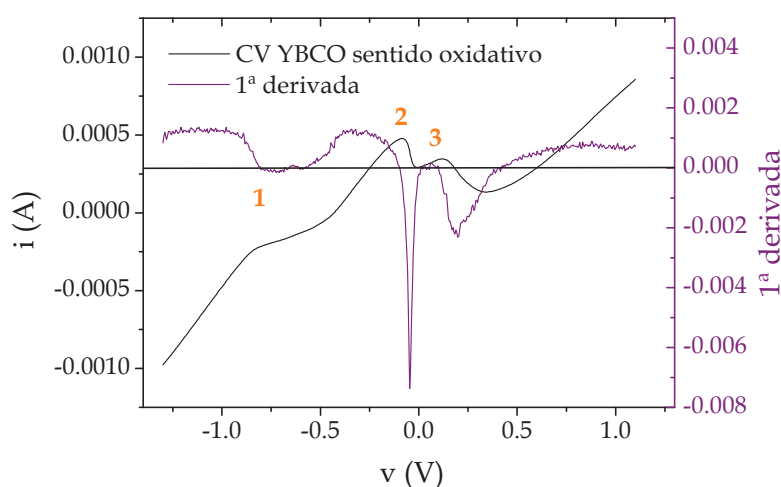


Figura IV.11. Representación de la CV en sentido oxidativo y de la primera derivada de esta.

De la gráfica anterior se puede extraer el valor de potencial de tres picos claramente visibles. La posición de estos se recoge en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Valores de potencial de los picos distinguibles en la CV del YBCO a partir del cálculo de la primera derivada.

Número de pico	Potencial (mV)
1	-786
2	-97
3	101

Con el fin de comprobar si efectivamente los picos visibles son tres o están compuestos por más, se realizaron los cálculos necesarios (deconvoluciones de los picos), cuyo resultado se muestra en la Figura IV.12. En esta se puede observar cómo el ajuste revela que el pico

numerado como 2 en la tabla anterior al ajustarlo requiere de la presencia de otro para asemejarse a la medida experimental.

De este modo, se localizan cuatro picos de oxidación cuyo valor de potencial y área se detallan en la *Tabla IV.3*.

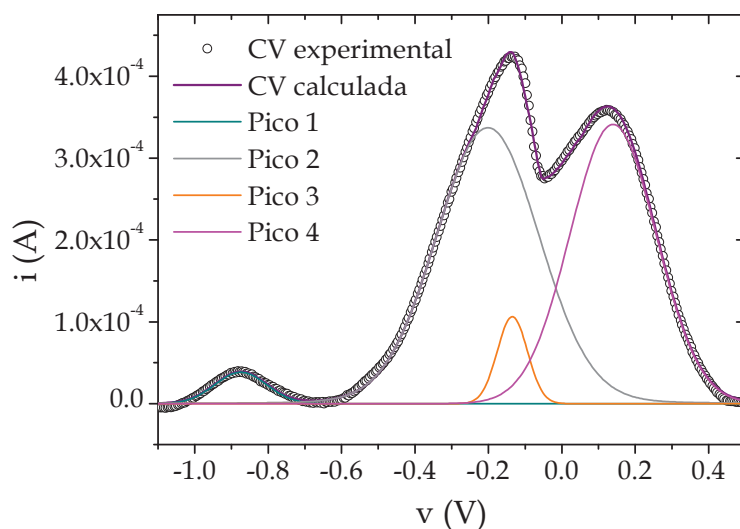


Figura IV.12. Ajuste de la CV experimental según los picos que la conforman.

Tabla IV.3. Valores de área y potencial de los picos ajustados en la CV

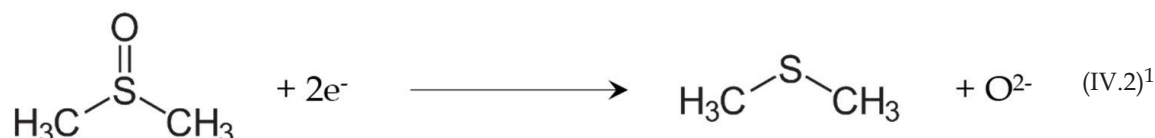
Número de pico	Potencial (mV)	Área (mC/cm ²)*
1	-780 ± 10	4.02 ± 0.01
2	-200 ± 10	3.41 ± 0.01
3	-140 ± 10	10.59 ± 0.01
4	100 ± 10	34.22 ± 0.01

*Área calculada para la superficie de material en contacto con el electrolito: 0.2 cm²

Así pues, como en el caso ya discutido para el La₂CuO₄ (ver *Tablas III.3 y 4*), también se puede ajustar la medida experimental a 4 picos, aunque los valores de potenciales y áreas son, lógicamente, diferentes debido al cambio de electrolito, que en este caso es DMSO. Los procesos *redox* asociados a cada pico en la *Tabla III.4* son exclusivos para un electrolito acuoso básico [131], donde se forman especies intermedias tipo hidróxido. En el caso del DMSO, el proceso *redox* que tiene lugar es el mostrado en la *ecuación IV.2*, donde se puede observar cómo el DMSO se reduce a sulfuro de dimetilo (DMS), liberando O²⁻.

En el caso que nos ocupa, el oxígeno liberado en la reducción es capturado por el Ybacio, oxidándose este último *in situ*. Los procesos *redox* que tienen lugar en los picos de la CV del

Ybaco en DMSO se deben a la formación de intermedios de reacción entre el DMS y las diversas especies de cobre, al igual que ocurría con el OH^- . De este modo los cuatro picos que aparecen deben asociarse a procesos de transición entre los diversos estados de oxidación del cobre en el mismo orden en que aparecían en el caso del medio acuoso básico, puesto que la oxidación del metal ocurre en el mismo orden independientemente del electrolito. Así, se puede considerar que los picos 1 y 2 conducen a la formación de Cu^{1+} , el 3 da lugar a Cu^{2+} y el último pico (el número 4) origina la formación de Cu^{3+} . Esta asignación se verá confirmada al caracterizar las muestras una vez reducidas tras su oxidación (*Epígrafe IV.5*).



IV.4. Oxidación electroquímica

Para conseguir introducir oxígeno en la reserva de carga, correspondiente al cobre en la posición Cu1 , es necesario realizar un proceso de oxidación vía reducción del DMSO a DMS. Tal y como se mencionaba anteriormente, el oxígeno liberado por el electrolito será el que se introduzca en la reserva de carga. La ventana electroquímica del DMSO es muy amplia: desde -1.7 a 1.5 V, proporcionando un margen de actuación algo más amplio que el KOH .

Analizando el perfil de la ciclovoltamperometría, se puede observar, al igual que en el caso del La_2CuO_4 , una depresión o ligera meseta, a partir de la cual no ocurre ningún proceso de oxidación ulterior en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Esta región límite se encuentra a 380 mV. Por tanto, se seleccionarán potenciales de oxidación superiores a este valor.

En lo referente a las condiciones experimentales del proceso de oxidación, se van a llevar a cabo tal y como se diseñó en el capítulo anterior. En este caso es de vital importancia que no exista agua disuelta en el electrolito, pues sería la reacción de oxidación de esta la que se antepondría a la del electrolito de interés. Al finalizar la oxidación, la pastilla obtenida se lava en agua y en etanol y se seca a vacío durante 12 horas, con el fin de eliminar todo resto de moléculas del electrolito orgánico que pudiera quedar.

En este proceso de oxidación se seleccionaron diversos potenciales y tiempos de oxidación: 400, 500, 600, 700 y 800 mV durante tiempos de 12, 48 y 72 h, realizando una prueba adicional durante 7 días al potencial más favorable de entre todos los estudiados (700 mV, tal y como se mostrará más adelante).

En todos los casos, las pastillas a las que se aplicó un potencial de 800 mV se deshicieron antes de finalizar el tiempo de oxidación. Por tanto, se estableció que el material no soporta, desde el punto de vista mecánico, un potencial tan elevado durante un tiempo prolongado.

¹En otro contexto, es interesante señalar que la reducción del DMSO al dimetiltioéter o sulfuro de dimetilo (DMS) ocurre en procesos bioquímicos en organismos anaeróbicos como las bacterias, que generan esta molécula orgánica como producto de un proceso metabólico. Se cataliza por una enzima que captura el oxígeno del DMSO [162]. Esta reducción también ocurre en una celda electroquímica a un potencial de -1.7 V, oxidándose a 1.5 V [161].

El resto de muestras se caracterizó utilizando las técnicas de difracción de Rayos X para conocer su estructura y relacionar las variaciones en la misma con los procesos de oxidación. Los difractogramas obtenidos se refinaron mediante el método de *Rietveld* con el *software FullProf Suite*. Es necesario hacer hincapié en la dificultad añadida que presentan estas muestras. Los difractogramas se obtuvieron en pastilla con el fin de recabar información de la superficie por el carácter superficial del tipo de oxidación además de la necesidad de tener la muestra de este modo para poder medir su resistencia eléctrica. Las pastillas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ presentan una gran orientación preferente en los planos (001) lo cual modifica completamente las intensidades habituales para esta fase. Por otro lado, en algunas ocasiones los difractogramas presentan ruido de fondo, aunque en todos los casos poseen calidad suficiente para refinarlos. En la siguiente tabla se recoge un resumen de los datos estructurales obtenidos de los refinamientos:

Tabla IV.4. Sumario de los parámetros estructurales obtenidos de los refinamientos *Rietveld* de las fases de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado electroquímicamente en diversas condiciones.

Condiciones de oxidación	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
400 mV 12 h	<i>P4/mmm</i>	3.889(7)	-	11.75(1)	177.79(1)
400 mV 48 h	<i>Pmmm</i>	3.843(3)	3.883(3)	11.766(3)	175.564(1)
400 mV 72 h	<i>Pmmm</i>	3.844(4)	3.875(5)	11.772(5)	175.363(4)
500 mV 12 h	<i>P4/mmm</i>	3.882(3)	-	11.765(9)	177.636(3)
500 mV 48 h	<i>Pmmm</i>	3.840(3)	3.879(3)	11.753(5)	175.389(3)
500 mV 72 h	<i>Pmmm</i>	3.845(4)	3.879(5)	11.767(7)	175.335(3)
600 mV 12 h	<i>Pmmm</i>	3.843(2)	3.877(2)	11.761(2)	175.200(4)
600 mV 48 h	<i>Pmmm</i>	3.837(4)	3.870(5)	11.748(5)	174.405(2)
600 mV 72 h	<i>Pmmm</i>	3.832(4)	3.871(5)	11.737(6)	174.179(6)
700 mV 12 h	<i>Pmmm</i>	3.839(4)	3.880(3)	11.746(4)	175.233(1)
700 mV 48 h	<i>Pmmm</i>	3.835(3)	3.874(4)	11.738(5)	174.570(6)
700 mV 72 h	<i>Pmmm</i>	3.830(2)	3.869(2)	11.726(2)	174.045(1)
700 mV 7 días	<i>Pmmm</i>	3.831(4)	3.865(4)	11.731(5)	174.071(3)

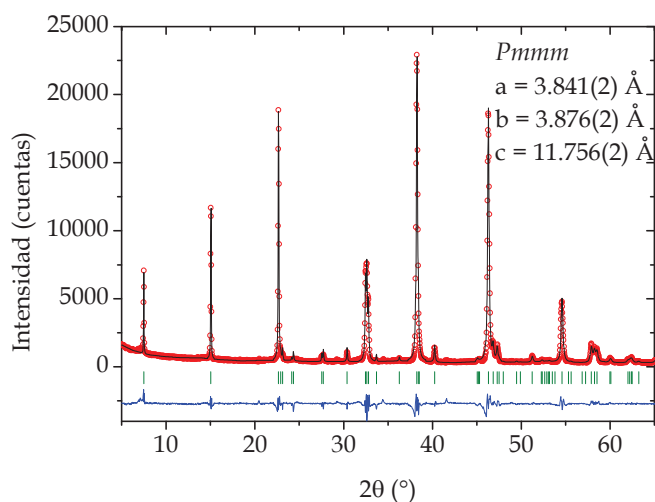


Figura IV.13. Refinamiento Rietveld de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Pmmm$.

Tabla IV.5. Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld para la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72h. Las desviaciones estándar de los parámetros refinados se encuentran entre paréntesis.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>							
a = 3.830(2) Å		b = 3.869(2) Å		c = 11.726(2) Å		V = 174.045(1) Å ³	α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)	
Y	1h	1/2	1/2	1/2	0.5012(1)	0.854(2)	
Ba	2t	1/2	1/2	0.79875(3)	1.0311(2)	0.902(3)	
Cu1	1a	0	0	0	0.5086(4)	0.911(3)	
Cu2	2q	0	0	0.64174 (4)	1.0023(4)	1.214(7)	
O1	2q	0	0	0.84	1	0.5	
O2	2s	1/2	0	0.38	1	0.5	
O3	2r	1/2	0	0.62	1	1.0	
O4	1e	0	1/2	0	0.3		
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)							
U = 0.138861		V = -0.04861		W = 0.00039		X = 0.35890	
						Y = 0.00114	
Parámetros de error del ajuste							
R _p = 3.1		R _{wp} = 3.6		R _{exp} = 3.0		R _B = 3.1	
						R _F = 3.7	
						χ ² = 1.4	

De forma general, los datos presentados en la *Tabla IV.4* siguen una tendencia común: al aumentar el tiempo de oxidación y/o el potencial aplicado, los parámetros reticulares disminuyen. Es necesario puntualizar que las muestras oxidadas a 400 y 500 mV durante 12 horas no son superconductoras (celda unidad tetragonal). Por otro lado, la ampliación del tiempo de oxidación hasta 7 días para un potencial de 700 mV no produce una mejora notable con respecto a la muestra tratada al mismo potencial urante 72 h.

En la *Figura IV.13* y *Tabla IV.5* se muestra el resultado del refinamiento del difractograma de Rayos X de la muestra oxidada a 700 mV durante 72 h, que ha sido la que mejores propiedades superconductoras ha mostrado. Los detalles de los refinamientos de las muestras restantes se presentan en el *Anexo II*.

En la estructura del YBCO oxidada y perteneciente al grupo espacial *Pmmm*, se definen 4 posiciones diferentes para el oxígeno: O1 es el oxígeno apical, O2 y O3 son los oxígenos del plano superconductor con coordenadas muy similares y O4 el oxígeno de la reserva de carga.

Por otro lado, es importante recalcar algunos de los parámetros estructurales más relevantes en los cupratos con estructura tipo *Ybacuo*, que son la distancia entre planos superconductores (Cu2-Cu2) y el llamado ángulo de pandeo (Cu2-O3-Cu2). Estos dos parámetros varían con la T_c dentro de una misma familia, tal y como se indicaba en el *Capítulo I*. A mayor distancia entre planos superconductores, que corresponde a una menor distancia del oxígeno apical (Cu2-O1), y mayor plegamiento del ángulo de pandeo, mayor temperatura crítica. En la *Tabla IV.6* se muestran estos parámetros para las muestras oxidadas que poseen grupo espacial *Pmmm* (superconductoras)

Tabla IV.6. Valores de la distancia entre planos superconductores y del ángulo de pandeo de las muestras de Ybacuo oxidadas electroquímicamente.

Muestra	d (Cu2-Cu2) (Å)	Ángulo (Cu2-O3-Cu2) (°)
400 mV 48 h	2.075(7)	169.85(9)
400 mV 72 h	2.131(1)	168.05(5)
500 mV 48 h	2.136(2)	168.69(6)
500 mV 72 h	2.140(1)	167.20(4)
600 mV 12 h	2.119(8)	166.73(2)
600 mV 48 h	2.124(1)	165.681(2)
600 mV 72 h	2.148(2)	165.21(5)
700 mV 12 h	2.130(5)	166.10(3)
700 mV 48 h	2.136(1)	165.06(5)
700 mV 72 h	2.159(8)	164.16(3)
700 mV 7 d	2.162(3)	164.08(5)

Se realizaron yodometrías de todas las muestras por triplicado para conocer el contenido en oxígeno de todas las muestras. Cabe esperar según se refiere en la bibliografía [46], que, para un contenido en oxígeno menor o igual que 6.4, la fase contenga únicamente Cu^{1+} y Cu^{2+} y no sea superconductora. Para un contenido de oxígeno de entre ~ 6.4 y ~ 6.6 aproximadamente, el cobre puede encontrarse en sus tres estados de oxidación posibles y el material es superconductor (con una T_c en torno a 55 K). Por último, si el contenido de oxígeno es superior a 6.6, el cobre se encontrará en los estados de oxidación +2 y +3 y el material será superconductor con una T_c mayor de 55 K [43], [47], [148], [160]. En la *Tabla IV.6* se muestran los resultados de las yodometrías.

Tabla IV.6. Sumario de los datos obtenidos de las yodometrías de las fases de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidadas electroquímicamente en diversas condiciones.

Muestra	Cu^{1+} por fórmula	Cu^{2+} por fórmula	Cu^{3+} por fórmula	Contenido de oxígeno
400 mV 12 h	0.78 ± 0.02	2.22 ± 0.02	-	6.11 ± 0.02
400 mV 48 h	0.46 ± 0.04	2.32 ± 0.04	0.22 ± 0.04	6.37 ± 0.04
400 mV 72 h	0.36 ± 0.02	2.26 ± 0.02	0.38 ± 0.02	6.51 ± 0.04
500 mV 12 h	0.67 ± 0.03	2.33 ± 0.03	-	6.17 ± 0.03
500 mV 48 h	0.40 ± 0.02	2.36 ± 0.02	0.24 ± 0.02	6.42 ± 0.02
500 mV 72 h	0.42 ± 0.01	1.94 ± 0.01	0.64 ± 0.01	6.61 ± 0.01
600 mV 12 h	0.35 ± 0.04	2.26 ± 0.04	0.39 ± 0.04	6.52 ± 0.04
600 mV 48 h	-	2.84 ± 0.02	0.16 ± 0.02	6.58 ± 0.02
600 mV 72 h	-	2.47 ± 0.01	0.53 ± 0.01	6.76 ± 0.01
700 mV 12 h	-	2.90 ± 0.04	0.10 ± 0.04	6.55 ± 0.04
700 mV 48 h	-	2.82 ± 0.02	0.18 ± 0.02	6.59 ± 0.02
700 mV 72 h	-	2.46 ± 0.02	0.54 ± 0.02	6.77 ± 0.02
700 mV 7 días	-	2.45 ± 0.04	0.55 ± 0.04	6.77 ± 0.04

Los errores que aparecen reflejados en la tabla anterior provienen de doblar la desviación estándar de la serie de datos obtenidos a través de las repeticiones de las valoraciones, considerando, a su vez, el error de todo el material volumétrico en los cálculos.

De las muestras que resultaron ser las más oxidadas en función de los resultados de difracción de Rayos X y por yodometría, se midieron los espectros XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ y del O

1s. A continuación, se muestran únicamente los espectros de los dos estados energéticos mencionados para la muestra que ha resultado ser la óptima: la oxidada a 700 mV durante un período de tiempo de 72 h. El resto de espectros se pueden consultar en el *Anexo III*. En la *Tabla IV.7* se muestra un sumario de los ajustes de los espectros XPS y de los resultados obtenidos de estos.

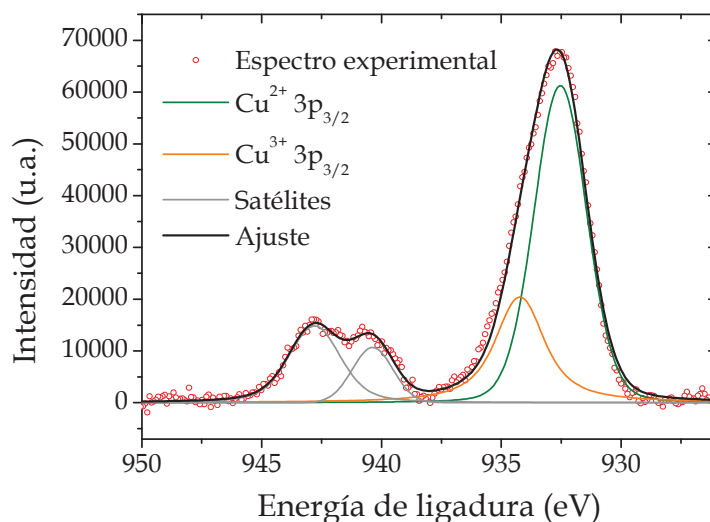


Figura IV.14. Ajuste del espectro de XPS del Cu 2p_{3/2} de la muestra de YBa₂Cu₃O_y oxidada a 700 mV durante 72 h.

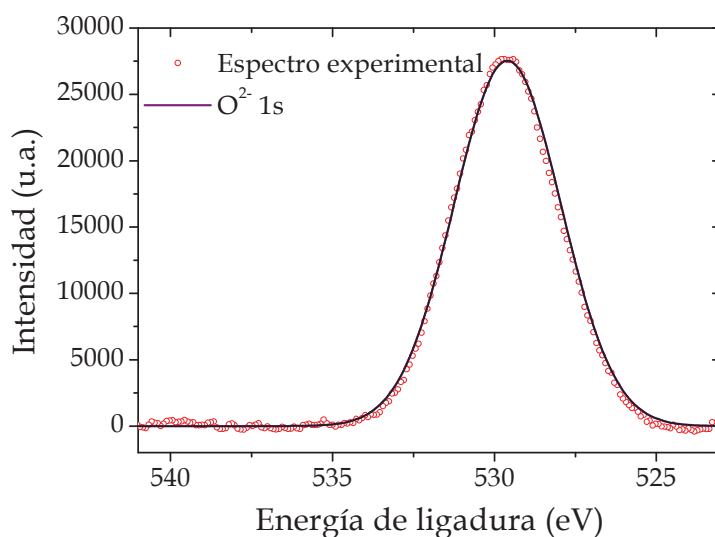


Figura IV.15. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de YBa₂Cu₃O_y oxidada a 700 mV durante 72 h.

En el espectro de la *Figura IV.14* se pueden observar dos componentes para el pico del cobre. La primera se debe a la presencia de Cu³⁺ (934.2 eV) y la segunda a la del Cu²⁺ (932.5 eV). A través de las áreas obtenidas de la deconvolución de la señal se puede calcular el contenido en oxígeno y los de cobre 3+ y 2+ por fórmula, tal y como se muestra en la *Tabla IV.7*.

En lo que se refiere al espectro XPS 1s del oxígeno, el pico que genera se ajusta únicamente a una contribución, en este caso la del anión óxido a 529.6 eV. Este hecho señala una clara diferencia con la oxidación en medio acuoso que se desarrollaba en el capítulo anterior para el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, donde existían diversas contribuciones en los espectros de O 1s.

Tabla IV.7. Sumario de los datos extraídos del ajuste de los espectros XPS de las fases oxidadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ en diversas condiciones.

	400 mV 72h	500 mV 72h	600 mV 72h	700 mV 72h
E Cu ¹⁺ (eV)	931.3 ± 0.1	931.3 ± 0.1	-	-
A Cu ¹⁺ (c*.eV)	62466.011 ± 0.003	62467.214 ± 0.001	-	-
Cu ¹⁺ por fórmula	0.361 ± 0.003	0.424 ± 0.001	-	-
E Cu ²⁺ (eV)	932.0 ± 0.1	932.3 ± 0.1	931.9 ± 0.1	932.5 ± 0.1
A Cu ²⁺ (c*.eV)	19200.706 ± 0.003	191283.025 ± 0.001	108003.071 ± 0.003	175079.136 ± 0.002
Cu ²⁺ por fórmula	2.258 ± 0.003	1.940 ± 0.001	2.453 ± 0.003	2.137 ± 0.002
E Cu ³⁺ (eV)	934.0 ± 0.1	934.2 ± 0.1	934.0 ± 0.1	934.2 ± 0.1
A Cu ³⁺ (c*.eV)	19341.200 ± 0.003	84863.233 ± 0.001	24446.340 ± 0.003	71683.611 ± 0.002
Cu ³⁺ por fórmula	0.381 ± 0.003	0.646 ± 0.001	0.550 ± 0.003	0.863 ± 0.002
Oxígeno por fórmula	6.512 ± 0.003	6.618 ± 0.001	6.778 ± 0.003	6.931 ± 0.002

*c=cuentas, como unidad arbitraria de la intensidad

En la tabla anterior, los errores reseñados provienen del ajuste de los datos a través de las deconvoluciones correspondientes. Los ajustes se han llevado a cabo utilizando funciones *Voigt* y una línea base tipo *Shirley*. Tal y como era de esperar, al variar el contenido de oxígeno, varían las especies de cobre presentes. Es importante resaltar que estos datos son coherentes con los obtenidos en las valoraciones yodométricas salvo en el caso de la fase con mayor contenido en oxígeno, donde los dos valores no concuerdan. Este hecho se explicará más adelante.

A continuación, se recogen los datos de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética de toda esta serie de muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado electroquímicamente en diversas condiciones. Al igual que en el caso del La_2CuO_4 , por razones del procedimiento experimental, las medidas presentadas no son de resistividad sino de resistencia.

Los datos de resistencia se presentan agrupados por potenciales de oxidación con el fin de realizar una comparación entre ellos. Se puede apreciar la tendencia general de que, para un mismo potencial, un mayor tiempo de oxidación se traduce en un menor valor de resistencia. Al igual que en el caso del La_2CuO_4 , puesto que no se han tomado valores de resistividad, las muestras se consideran comparables por su morfología, de modo que se pueden comparar los valores de resistencia obtenidos.

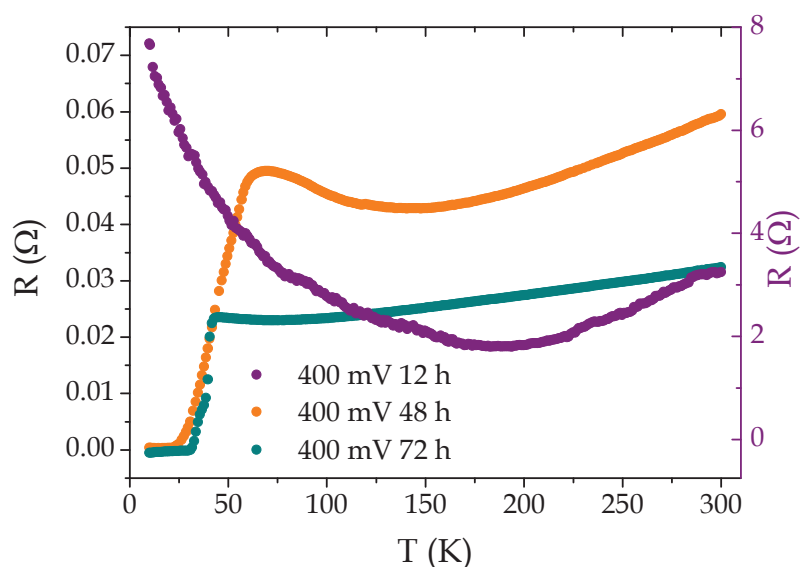


Figura IV.16. Medidas de resistencia eléctrica frente a la temperatura para las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidadas a 400 mV durante 12 h, 48 h y 72 h. Para la curva morada el eje de ordenadas se encuentra a la derecha.

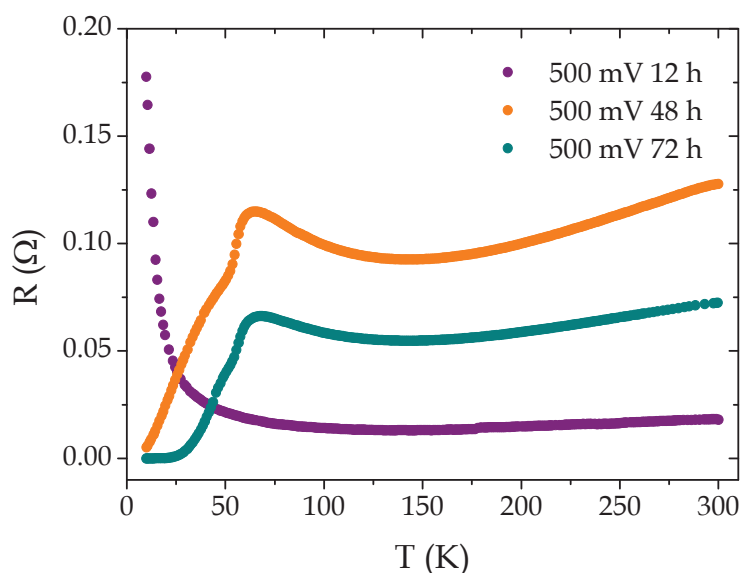


Figura IV.17. Medidas de resistencia eléctrica frente a la temperatura para las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidadas a 500 mV durante 12 h, 48 h y 72 h.

De las muestras oxidadas a 400 y 500 mV (ver Figura IV.16 y 17 respectivamente), aquellas cuyo tiempo de oxidación ha sido de 12 h presentan un comportamiento

semiconductor. Las fases restantes son superconductoras. Su temperatura crítica se encuentra entre 43 y 67 K.

En el caso del Ybaco oxidado a 400 mV, se aprecia cómo las curvas de las fases superconductoras presentan varias caídas. Esto se debe a la presencia de diversas fases de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ con distintos contenidos de oxígeno y, por tanto, distinta T_c .

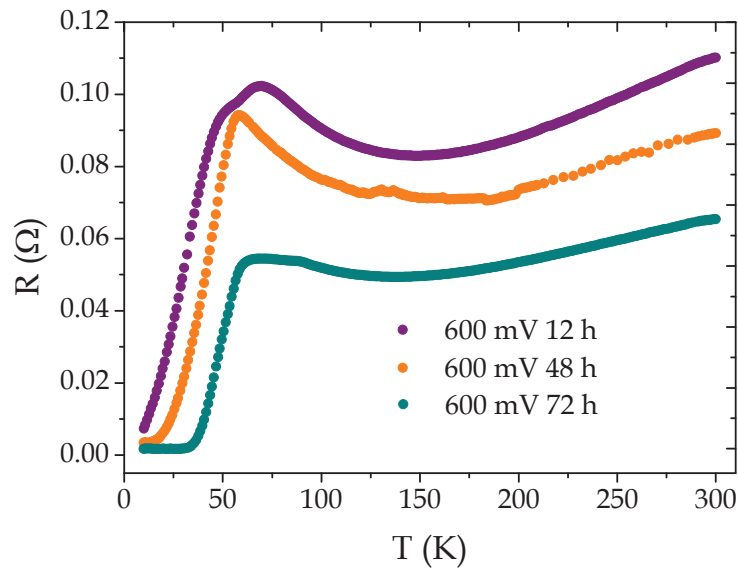


Figura IV.18. Medidas de resistencia eléctrica frente a la temperatura para las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidadas a 600 mV durante 12 h, 48 h y 72 h. Para la curva turquesa el eje de ordenadas se encuentra a la derecha.

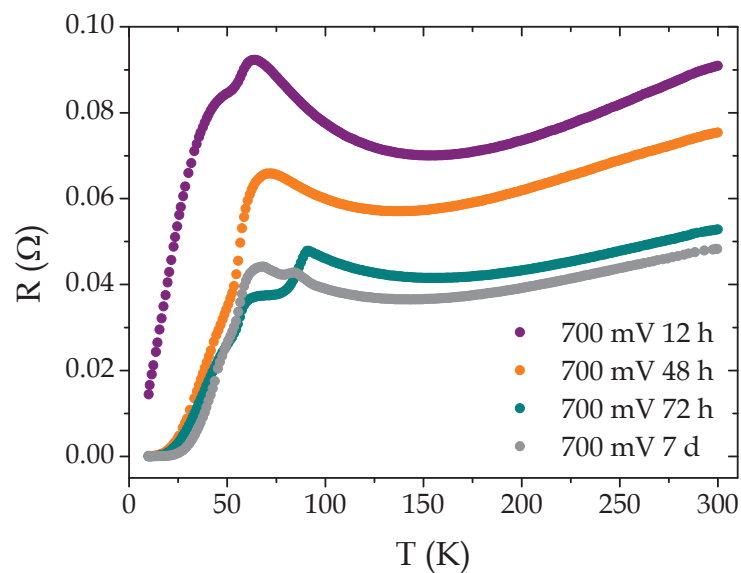


Figura IV.19. Medidas de resistencia eléctrica frente a la temperatura para las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidadas a 700 mV durante 12 h, 48 h, 72 h y 7 días.

En las Figuras IV.18 y 19 se muestran las curvas de resistencia eléctrica para las fases oxidadas 600 y 700 mV. Todas las curvas se corresponden con un comportamiento esperado para un material superconductor (con T_c entre 53 y 90 K). Se puede apreciar que la oxidación durante 12 horas conduce a muestras que no alcanzan la resistencia nula en todo el rango de medida (2-300 K). Cabe destacar el comportamiento de las muestras oxidadas a 700 mV durante 72 h y 7 días. Ambas presentan un comportamiento similar (lo que permite deducir que un aumento del tiempo no conduce a una gran mejoría de las propiedades), presentando una caída abrupta de la resistencia a valores cercanos a 90 K y después se produce otra caída a 65 K aproximadamente. Este hecho sugiere la presencia de dos fases, siendo una de ellas muy cercana al Ybaco con mayor T_c obtenido hasta el momento. No obstante, no se han podido estudiar estructuralmente dichas fases, pues no son distinguibles mediante difracción de Rayos X.

De las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura se puede concluir que, en las condiciones adecuadas, la oxidación electroquímica a temperatura ambiente permite obtener resultados comparables a los obtenidos de los procedimientos habitualmente utilizados.

En la siguiente tabla se recoge un resumen de las temperaturas críticas de cada material:

Tabla IV.7. Sumario de los resultados de las medidas de resistencia eléctrica de las muestras de Ybaco oxidadas. Valores de T_c .

	12 h	48 h	72 h	7 días
400 mV	No SC	43 K	62 K	-
500 mV	No SC	61 K	67 K	-
600 mV	53 K	58 K	89 (65) K	-
700 mV	63 K	69 K	90 (66) K	84 (66) K

En lo referente a las medidas de susceptibilidad magnética, se han realizado para las muestras oxidadas durante 72h y/o a 700 mV. Los resultados de las fases oxidadas a 700 mV durante 72 h y 7 días se muestran en las figuras que siguen; las restantes se encuentran en el Anexo IV.

Las medidas de susceptibilidad magnética permiten calcular la fracción superconductora de cada material. Esta hace referencia al porcentaje de material que es superconductor y se obtiene a través de la ecuación (III.7) del capítulo anterior. Por tanto, a mayor fracción superconductora, mayor efectividad del proceso de oxidación.

En la Tabla IV.8 se recoge un resumen de los datos obtenidos de las medidas de susceptibilidad magnética de los materiales. De todos ellos se han determinado los valores de T_c y la fracción superconductora.

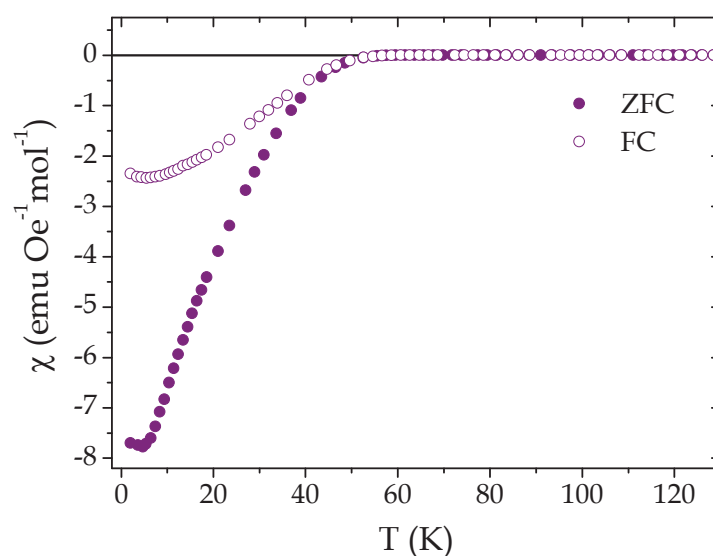


Figura IV.20. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado durante 72 h a 700 mV.

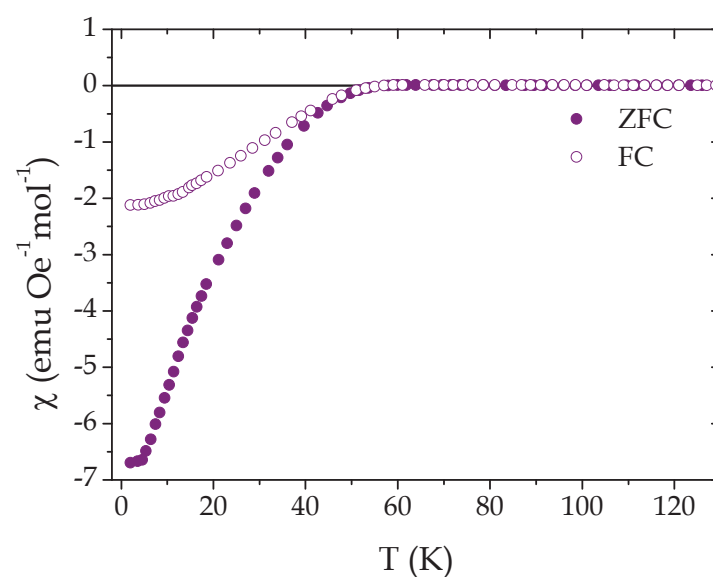


Figura IV.21. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado durante 7 d a 700 mV.

En la Figura IV.20 se observa cómo la susceptibilidad se hace negativa (región Meissner) tanto en la curva FC como en la ZFC a 57 K, con una fracción superconductora del 58.1%. En la Figura IV.21, correspondiente a la muestra oxidada durante siete días, se puede observar una temperatura crítica muy similar (55 K) y una fracción semejante (53.2%).

En general, se pueden advertir diferencias significativas entre los valores de T_c calculados a partir de las medidas de resistencia eléctrica y las de susceptibilidad magnética. Este hecho, que se discutirá en mayor profundidad al final del presente capítulo, se debe al carácter superficial de la oxidación electroquímica y de las medidas de transporte.

Tabla IV.8. Sumario de los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética. Valores de T_c y %SC.

Muestra	T_c (K)	% SC
0.4 V 72 h	59	0.4%
0.5 V 72 h	56	15.2%
0.6 V 72 h	58	36.3%
0.7 V 12 h	60	27.4%
0.7 V 48 h	56	34.0%
0.7 V 72 h	57	58.1%
0.7 V 7 días	55	53.2%

IV.5. Reducción electroquímica

Con el fin de comprobar la reversibilidad de la oxidación electroquímica y evaluar su validez para extraer oxígeno de la estructura del $Ybaco$, se han realizado una serie de procesos de reducción a distintos valores de potencial. Otro de los objetivos de estos experimentos es confirmar si los picos encontrados en la ciclovoltamperometría de este material conducen, efectivamente, a las diversas especies de cobre que se describían en el Epígrafe IV.3.

Tomando como punto de partida los cuatro picos observados en la CV, se han seleccionado tres potenciales situados entre ellos. Las muestras se oxidaron a 700 mV durante 72 h (condiciones óptimas de oxidación y de T_c) y, a continuación, se redujeron el mismo tiempo a los distintos potenciales seleccionados, tal y como se muestra en la Figura IV.22.

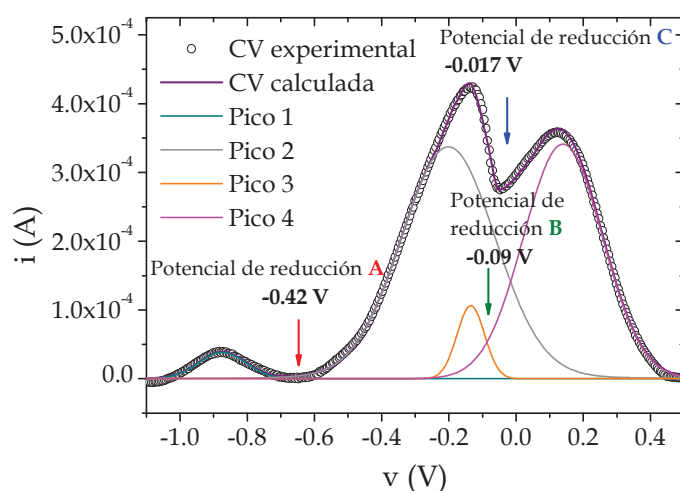


Figura IV.22. Señalización de los potenciales de reducción que se aplicaron durante 72 h sobre muestras de $YBa_2Cu_3O_y$ previamente oxidadas a 700 mV durante 72 h.

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, yodometría y XPS para conocer el contenido en oxígeno y los estados de oxidación de los iones cobre y oxígeno, así mismo, se realizaron medidas de resistencia eléctrica.

A continuación, se muestran los refinamientos del perfil de difracción de Rayos X de las tres fases reducidas, y en la *Tabla IV.9* los correspondientes parámetros estructurales.

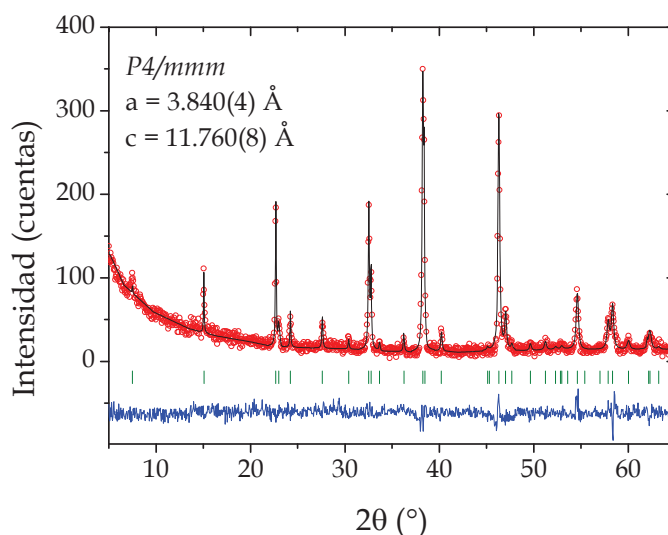


Figura IV.23. Refinamiento del perfil de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -420 mV durante el mismo tiempo. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

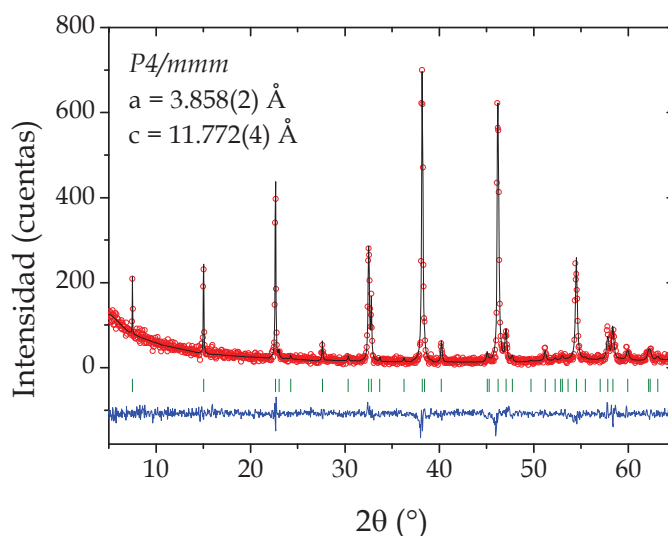


Figura IV.28. Refinamiento del perfil de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -90 mV durante el mismo tiempo. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

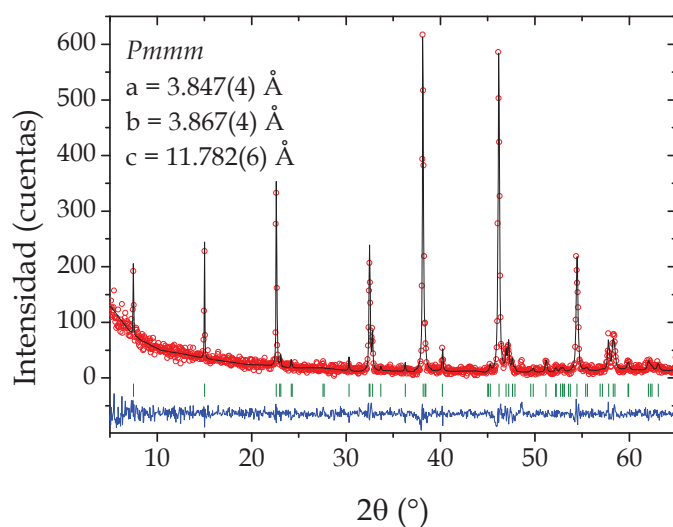


Figura IV.24. Refinamiento del perfil de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -17 mV durante el mismo tiempo. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla IV.8. Sumario de los datos obtenidos de los refinamientos de los datos de difracción de Rayos X de las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidadas a 0.7 V y reducidas a diferentes potenciales.

Muestra	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _{wp}	R _{exp}	R _B	χ ²
Ox 700 mV 72 h	<i>Pmmm</i>	3.830(2)	3.869(2)	11.726(2)	174.045(1)	3.6	3.0	3.1	1.4
Ox+Red -17mV	<i>Pmmm</i>	3.847(4)	3.867(4)	11.782(6)	175.106(1)	5.6	4.3	3.3	1.7
Ox+Red -90mV	<i>P4/mmm</i>	3.858(2)	-	11.772(4)	175.831(7)	4.7	4.0	2.9	1.4
Ox+Red -420mV	<i>P4/mmm</i>	3.872(4)	-	11.753(8)	176.866(1)	6.2	5.1	5.0	1.5

Claramente, en la reducción electroquímica se observa el comportamiento inverso: al aumentar el grado de reducción, el volumen de la celda unidad es mayor y, eventualmente, la simetría cambia de ortorrómbica a tetragonal, variando, consecuentemente, el grupo espacial. Al aplicar un potencial de reducción más negativo, mayor volumen de celda.

Lógicamente, todas estas variaciones estructurales ocurren en consonancia con la modificación del contenido en oxígeno. Por tanto, considerando los datos estructurales de los materiales obtenidos, el proceso de oxidación es reversible.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de las valoraciones yodométricas realizadas para conocer las proporciones relativas de los distintos cationes cobre, así como el

contenido de oxígeno. Dependiendo del grado de reducción de la muestra la proporción de $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ varía, pudiéndose identificar aún Cu^{3+} en la menos reducida.

Tabla IV.9. Sumario de los resultados de las yodometrías para las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidadas a 0.7 V durante 72 horas y reducidas posteriormente a distintos potenciales durante el mismo tiempo.

Muestra	Cu^{1+} por fórmula	Cu^{2+} por fórmula	Cu^{3+} por fórmula	Contenido de oxígeno
Ox 700 mV 72 h	-	2.16	0.84	6.91 ± 0.02
Ox+Red -17 mV	0.74	1.59	0.67	6.47 ± 0.06
Ox+Red -90 mV	1.54	1.46	-	5.73 ± 0.03
Ox+Red -420 mV	2.01	0.99	-	5.50 ± 0.03

Las muestras reducidas se caracterizaron también electrónicamente, lo que permitió corroborar los estados de oxidación y el contenido de oxígeno establecidos por yodometría. Así, se realizaron los espectros XPS cuyo ajuste se muestra en las Figuras IV.25, 26, 27, 28, 29 y 30. Se obtuvieron los espectros $2p_{3/2}$ del Cu y 1s del O. El primero se analiza de forma cuantitativa, mientras que del segundo solamente se realizará una evaluación cualitativa para conocer las especies de oxígeno puestas en juego.

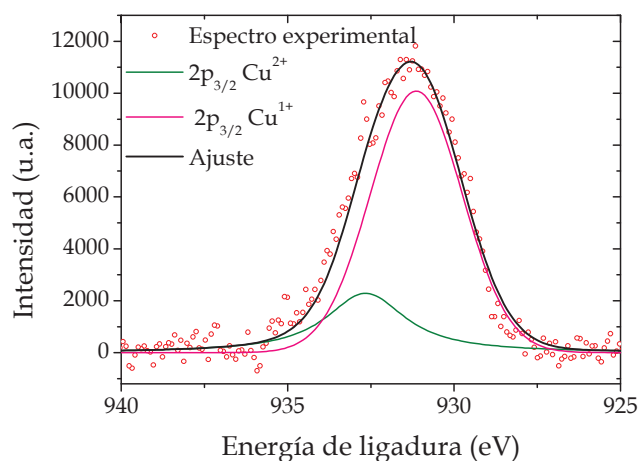


Figura IV.25. Ajuste del espectro de XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -420 mV durante el mismo tiempo.

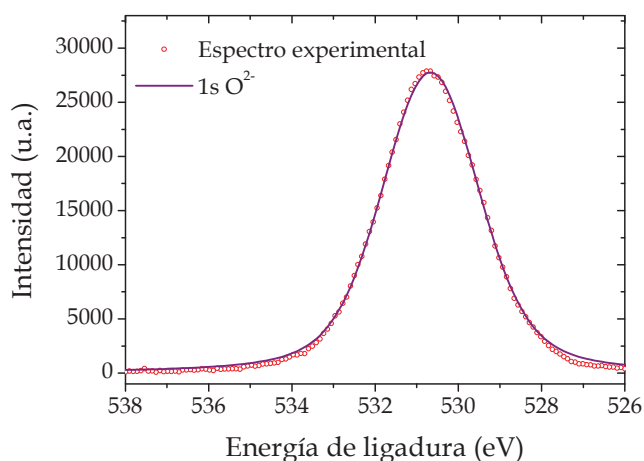


Figura IV.26. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida posteriormente a -420 mV durante el mismo tiempo.

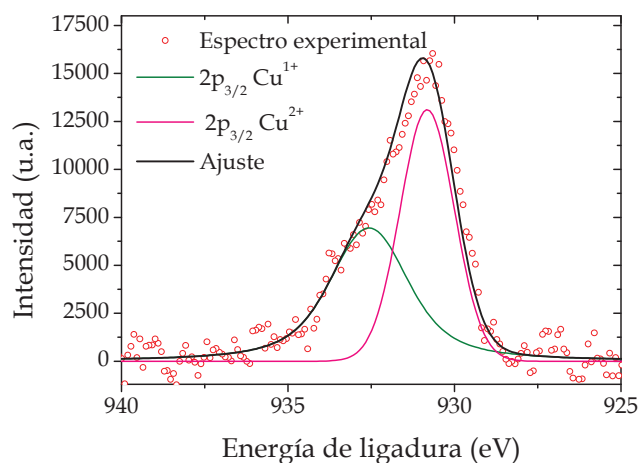


Figura IV.27. Ajuste del espectro de XPS del Cu $2p_{3/2}$ de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 0.7 V durante 72 h y reducida posteriormente a -90 mV durante el mismo tiempo.

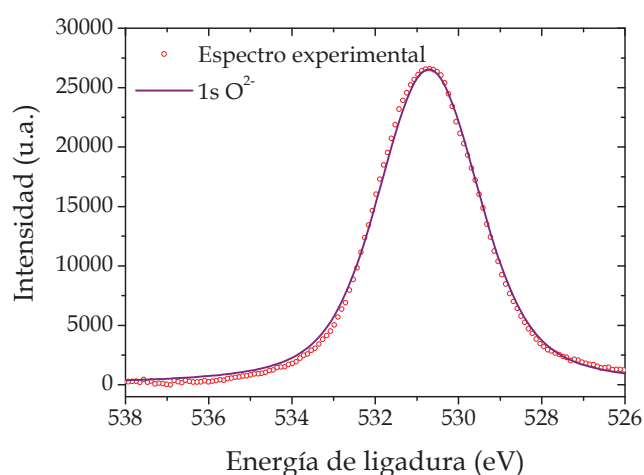


Figura IV.28. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 0.7 V durante 72 h y reducida posteriormente a -90 mV durante el mismo tiempo.

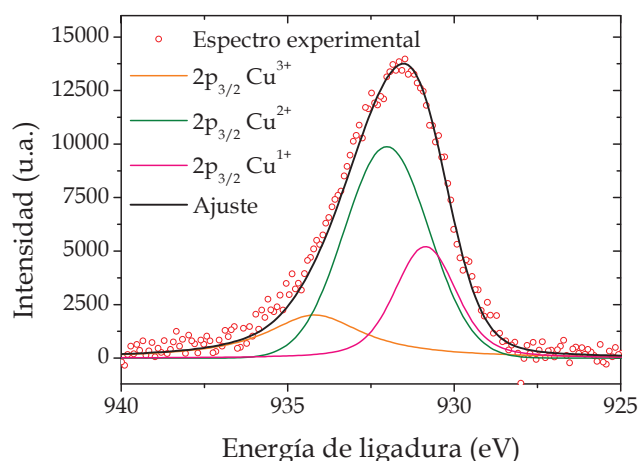


Figura IV.29. Ajuste del espectro de XPS del Cu $2p_{3/2}$ de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 0.7 V durante 72 h y reducida posteriormente a -17 mV durante el mismo tiempo.

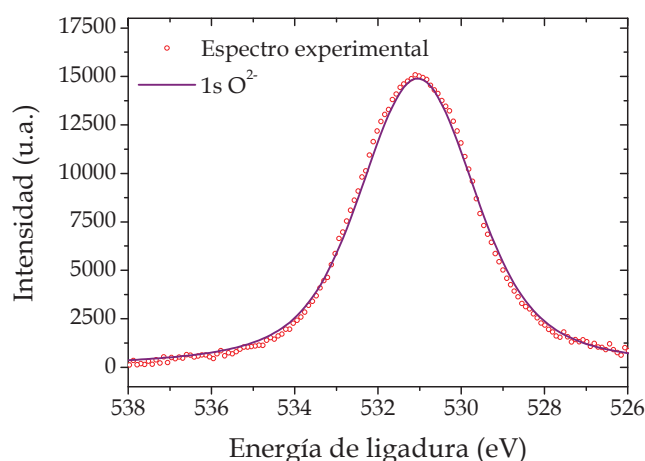


Figura IV.30. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 0.7 V durante 72 h y reducida posteriormente a -17 mV durante el mismo tiempo.

En todos los casos, los espectros del Cu $2p_{3/2}$ presentan un mayor ruido en la medida, lo que impide ajustar los satélites que se distinguían en el caso de las muestras oxidadas (ver Figura IV.14 y Anexo III). A pesar de ello el pico principal se visualiza con la resolución necesaria para poder ajustarlo con las deconvoluciones que correspondan en cada caso.

En lo referente a los espectros XPS 1s del oxígeno, en los tres casos se ajusta a una única contribución asignable por su energía a O^{2-} . Esto coincide con lo observado para las fases únicamente oxidadas y se debe, como se explicó en el capítulo anterior, al mecanismo de oxidación inducido por el electrolito (DMSO). Este se reduce a DMS generando directamente la especie O^{2-} que pasa a formar parte directamente de la estructura del YBCO.

En la Tabla IV.10 se muestran los datos numéricos resultantes de los ajustes de XPS de las muestras oxidadas y reducidas posteriormente. Se puede comprobar cómo existe acuerdo con lo calculado a través de las volumetrías.

Tabla IV.10. Sumario de los datos extraídos del ajuste de los espectros XPS de las fases de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidadas y posteriormente reducidas en diversas condiciones.

	Ox 700mV 72h	Ox+Red -17mV	Ox+Red -90mV	Ox+Red -420mV
E Cu^{1+} (eV)	-	931.0 \pm 0.1	930.9 \pm 0.1	931.0 \pm 0.1
A Cu^{1+} (c \cdot eV)	-	13881.85 \pm 0.03	26695.33 \pm 0.02	32963.91 \pm 0.01
Cu^{1+} por fórmula	-	0.732 \pm 0.03	1.52 \pm 0.02	1.80 \pm 0.01
E Cu^{2+} (eV)	932.5 \pm 0.1	932.0 \pm 0.1	932.5 \pm 0.1	932.7 \pm 0.1
A Cu^{2+} (c \cdot eV)	176079.001 \pm 0.002	31512.62 \pm 0.03	26118.42 \pm 0.02	14902.34 \pm 0.01
Cu^{2+} por fórmula	2.140 \pm 0.002	1.671 \pm 0.03	1.48 \pm 0.02	1.20 \pm 0.01
E Cu^{3+} (eV)	934.2 \pm 0.1	934.2 \pm 0.1	-	-
A Cu^{3+} (c \cdot eV)	71683.911 \pm 0.002	11184.04 \pm 0.03	-	-
Cu^{3+} por fórmula	0.861 \pm 0.002	0.597 \pm 0.03	-	-
Oxígeno por fórmula	6.930 \pm 0.002	6.441 \pm 0.03	5.94 \pm 0.02	5.97 \pm 0.01

*c=cuentas, como unidad arbitraria de la intensidad

En la tabla anterior, los errores reseñados provienen del ajuste de los datos a través de las deconvoluciones correspondientes. Los ajustes se han llevado a cabo utilizando funciones Voigt y una línea base tipo Shirley.

Los datos de XPS confirman que la aplicación de un potencial más negativo conduce a un contenido de oxígeno menor y a la desaparición de la especie Cu^{3+} . Esta situación concuerda con lo esperado de la ciclovoltamperometría, corroborando la asignación de los picos 1 y 2 a la formación de Cu^{1+} , el pico 3 a la oxidación del Cu^{1+} a Cu^{2+} y el último pico numerado como 4 a la aparición del Cu^{3+} asociado a la superconductividad.

Para completar la caracterización de estas fases reducidas, se realizaron medidas de resistencia eléctrica y de susceptibilidad magnética con el fin de conocer si estas presentan comportamiento superconductor. Los resultados se muestran en las Figuras IV.31 a 36.

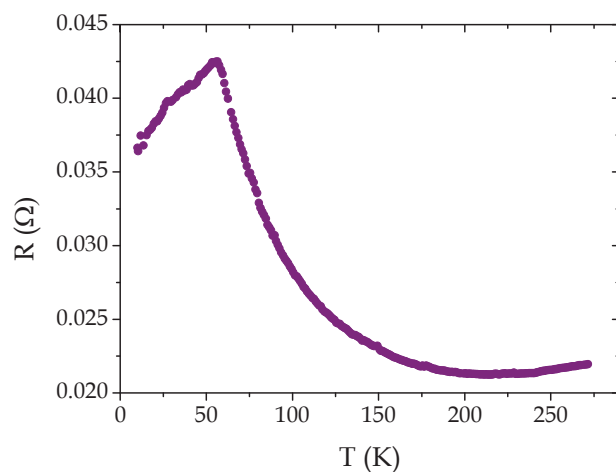


Figura IV.31. Medida de resistencia eléctrica frente a la temperatura para la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida a -17 mV durante el mismo tiempo.

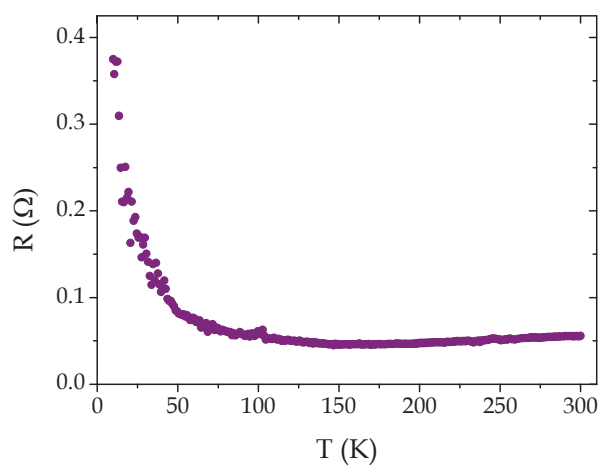


Figura IV.32. Medida de resistencia eléctrica frente a la temperatura para la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida a -90 mV durante el mismo tiempo.

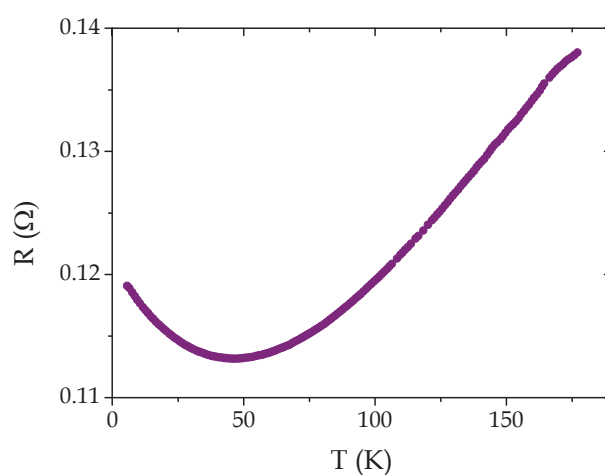


Figura IV.33. Medida de resistencia eléctrica frente a la temperatura para la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida a -420 mV durante el mismo tiempo.

Se puede observar en las medidas de resistencia eléctrica cómo las fases más reducidas presentan un comportamiento semiconductor, si bien en la menos reducida la resistencia comienza a caer en torno a 55 K, sin llegar a cero. Por otro lado, se puede apreciar cómo los valores de resistencia son mayores en el caso de la muestra más reducida, considerando en todo momento que se tratan de medidas de resistencia eléctrica de muestras comparables geoméricamente y no de resistividad.

En lo referente a las medidas de susceptibilidad magnética se observa una evolución en el comportamiento magnético desde la muestra más reducida (menor potencial) hasta la muestra que contiene más oxígeno (mayor potencial).

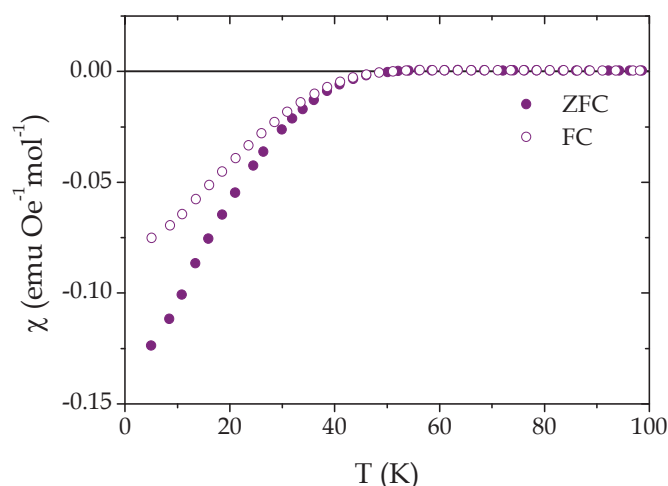


Figura IV.34. Medida de susceptibilidad magnética ZFC y FC de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida a -17 mV durante el mismo tiempo.

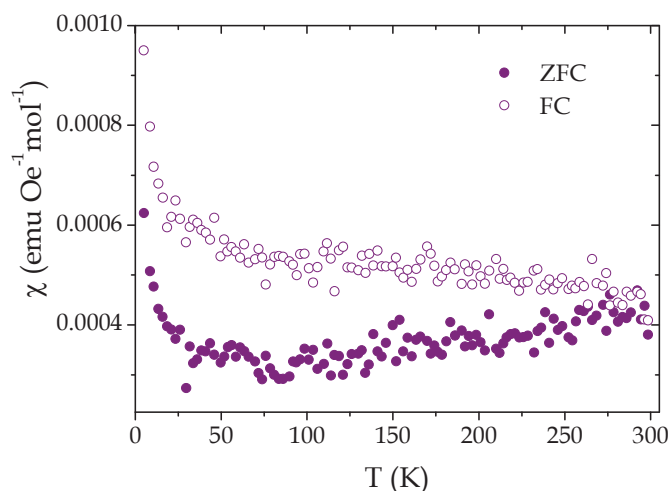


Figura IV.35. Medida de susceptibilidad magnética ZFC y FC de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida a -90 mV durante el mismo tiempo.

Los bajos valores de susceptibilidad magnética obtenidos en las medidas de las muestras reducidas a -420 y -90 mV, indican una situación de paramagnetismo de Pauli, donde, en presencia de campo magnético, los espines de los electrones de la banda de conducción de los metales se alinean con el campo, dando lugar a una leve señal magnética. La muestra más

reducida (Figura IV.34) muestra un comportamiento completamente paramagnético, donde la curva FC y la ZFC solapan. La muestra reducida a un potencial intermedio (-90 mV) se caracteriza por una curva magnética similar a la anterior salvo por la separación de las curvas FC y ZFC, que indica una tendencia de vidrio de espín [162], un estado magnético más cercano al superconductor, donde los espines del material se ordenan de forma aleatoria (ferro o antiferromagnético) en un estado metaestable congelado. En un vidrio de espín, las curvas FC y ZFC se separan por debajo de la temperatura de congelación (T_f). Por último, la muestra menos reducida, que mostraba una tendencia superconductora en la medida de resistencia, presenta una susceptibilidad negativa a 50 K con una fracción superconductora del 0.5 %.

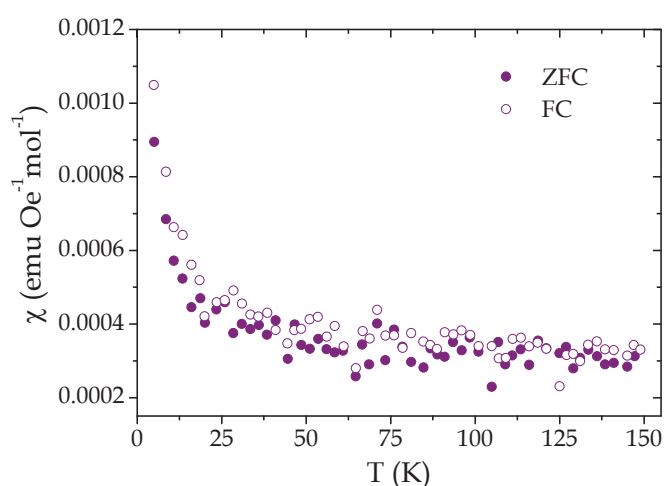


Figura IV.36. Medida de susceptibilidad magnética ZFC y FC de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 700 mV durante 72 h y reducida a -420 mV durante el mismo tiempo.

Estas medidas magnéticas y de transporte ratifican que la reducción de las muestras ocurre de un modo satisfactorio y que, además, la oxidación electroquímica del YBCO a temperatura ambiente en DMSO es de carácter reversible.

IV.6. Discusión de los resultados

Una vez presentados los resultados obtenidos durante el procedimiento experimental, se presenta una discusión de los mismos y una primera serie de conclusiones.

En primer lugar, cabe mencionar que el procedimiento de síntesis del *Ybacuo* ha conducido a una fase pura. A continuación, se ha llevado a cabo la sinterización de este material hasta obtener un grado de compactación adecuado, pudiendo utilizarse las pastillas obtenidas como electrodo en los procesos electroquímicos. Se ha comprobado también que este óxido cerámico no es estable en una disolución acuosa básica por lo que se descartó el empleo de esta como electrolito. Sin embargo, se estudió la estabilidad en medio orgánico DMSO, probando que el material permanece inalterado incluso tras un mes de contacto con él. Así pues, tanto para la caracterización electroquímica como para los procesos de oxidación y reducción, se seleccionó como electrolito este disolvente orgánico.

La voltamperometría cíclica revela una sucesión de picos con un patrón diferente al observado para el La_2CuO_4 , presentado en el *Capítulo III*. Aparecen aquí cuatro picos al

ajustar la CV que se asignaron de un modo similar al óxido de lantano y cobre anterior, presuponiendo que los dos primeros (a potenciales más bajos) corresponden a la formación de Cu^{1+} , el siguiente en orden de potencial ascendente a la de Cu^{2+} y el último, antes del final de la CV, se asigna como la oxidación del Cu^{2+} a Cu^{3+} . Esta hipótesis está basada en lo establecido en la CV del cobre en medio acuoso básico [131], suponiendo que el orden de aparición de cada pico se mantiene para el DMSO. Se ha confirmado que esta suposición es correcta a través de los procesos de reducción. Para llevar esta a cabo se han seleccionado para reducir las muestras potenciales situados entre los picos de la CV. La caracterización de las muestras obtenidas confirma la obtención de materiales en los que el cobre se encuentra en los estados de oxidación esperados, tanto por su estructura cristalina y como por sus propiedades físico-químicas.

La oxidación electroquímica del *Ybacuo* a temperatura ambiente se ha logrado con éxito gracias a la utilización del medio orgánico como generador de oxígeno. Como ya se mencionó, en la revisión bibliográfica realizada a lo largo de este trabajo no aparece referencia alguna a este proceso, por lo que se sugiere que se trata de una aportación original de gran interés dadas las condiciones “suaves” y fácilmente asequibles del método electroquímico a temperatura ambiente. De todos los potenciales y tiempos estudiados, se ha comprobado que por encima de 700 mV la pastilla no soporta el paso de la corriente y se deshace. En el otro extremo, por debajo de 400 mV, no se oxida, dado que se encuentra en la cola del pico de oxidación a Cu^{3+} . Por tanto, es entre 400 mV y 700 mV donde se pueden preparar las fases superconductoras.

En cuanto a los tiempos empleados, para potenciales bajos (400 mV y 500 mV) se necesitan más de 12 h para oxidar las muestras. Se han estudiado tiempos de 12, 48, 72 h y 7 días.

De forma general, mayores potenciales y mayores tiempos conducen a muestras con mejores características superconductoras, visibles gracias a la caracterización estructural, electrónica y por su T_c y fracción superconductora. La muestra que mejores resultados ha dado es la oxidada a 700 mV durante 72 h. A este mismo potencial, se oxidó una muestra durante 7 días, no observándose mejoría significativa, y que presentaba características muy similares a la obtenida tras 72 h de cronoamperometría. Este hecho señala que tras 72 h de oxidación se obtiene la fase con el dopado más óptimo que es posible alcanzar mediante esta vía de oxidación.

En lo que se refiere al contenido en oxígeno calculado tanto a través de yodometría como de XPS, cabe señalar que los resultados son acordes entre sí y con la T_c , siguiendo la tendencia esperada a partir del diagrama obtenido de la bibliografía para otros procedimientos de oxidación, mostrado en la *Figura IV.3*. La única excepción ocurre en el contenido en oxígeno de las muestras más oxidadas (700 mV durante 72 h y 7 días), donde los ajustes de XPS permiten calcular un contenido en oxígeno mayor que las yodometrías. En todas las muestras, se encuentran valores de contenido de oxígeno aproximadamente entre 6.4 y 6.6 para muestras que contienen Cu^{1+} , Cu^{2+} y Cu^{3+} y T_c en torno a 60 K. Por debajo de este contenido de oxígeno las fases no son superconductoras y únicamente contienen Cu^{1+} y Cu^{2+} . Por encima de un contenido de oxígeno de 6.6, la T_c sube, hasta llegar a los 90 K (considerando la primera caída de la resistencia eléctrica encontrada en las muestras oxidadas a 700 mV 72 h y 7 días) encontrándose únicamente Cu^{2+} y Cu^{3+} .

En la *Figura IV.37* aparecen representados los valores de T_c , obtenidos a partir de las medidas de resistencia eléctrica relacionados con el volumen de la celda unidad de cada muestra superconductora. De forma general, a menor volumen, mayor temperatura crítica.

Esta tendencia es la esperable para los materiales de esta familia en función del grado de dopado. A mayor oxidación, menor volumen de celda y mayor T_c .

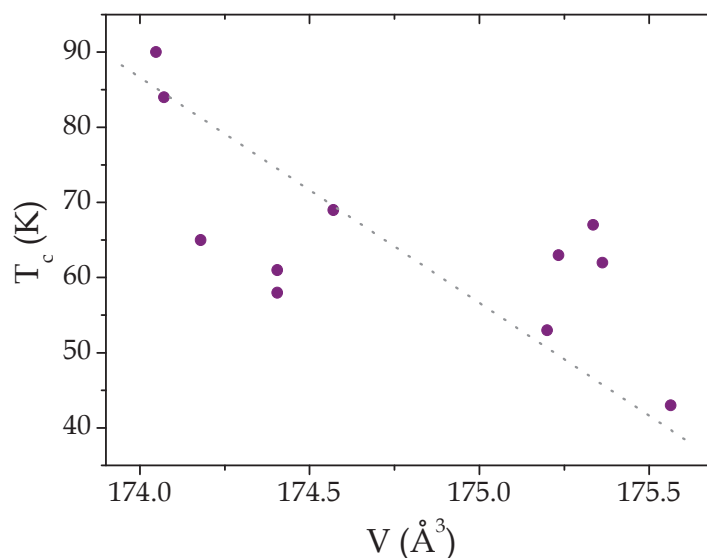


Figura IV.37. Representación de los valores de T_c obtenidos a través de las medidas de resistencia eléctrica en función del volumen de la celda unidad.

Se han analizado igualmente los parámetros estructurales de la distancia entre planos superconductores (medida como distancia Cu2-Cu2) y el ángulo de pandeo (O3-Cu2-O3). Los resultados se muestran en las Figuras IV. 38 y 39 respectivamente. La tendencia general es que un aumento de la distancia interplanar y un mayor plegamiento del ángulo de pandeo, conducen a una mayor T_c .

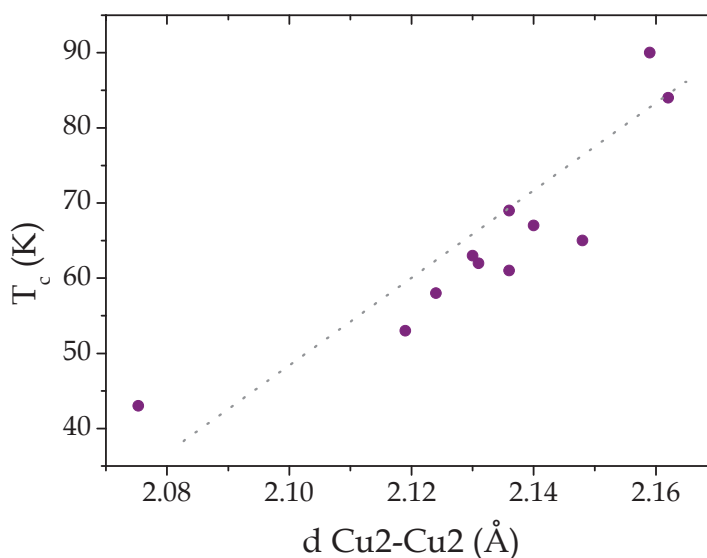


Figura IV.38. Representación de la T_c en función de la distancia Cu2-Cu2.

Tal y como se indica en la bibliografía [163], [164] para el YBCO y materiales derivados de su estructura, el parámetro c es más susceptible a la oxidación que el a o el b . Esto provoca una contracción anisotrópica de la celda unidad. Así, para los miembros de una misma familia, la distancia Cu2-O_{apical} (O1 en este trabajo) se contrae con la inserción de oxígeno. Esto provoca, a su vez, un aumento de la distancia entre planos superconductores y un plegamiento del ángulo de pandeo.

En el caso del YBCO oxidado electroquímicamente y presentado en este capítulo, se han medido únicamente la distancia intraplanar y el ángulo de pandeo por tratarse únicamente de datos de difracción de Rayos X. Si se dispusiera de medidas de difracción de neutrones, podría obtenerse la posición exacta de los oxígenos y medir todas las distancias mencionadas.

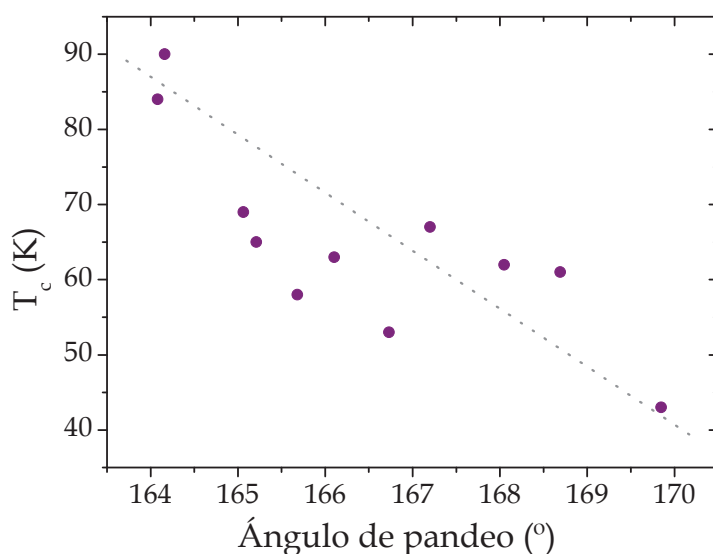


Figura IV.39. Representación de la T_c en función del ángulo de pandeo.

En cuanto a las medidas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética, de nuevo se encuentran diferencias entre ellas por el carácter superficial y *bulk* de cada una de las técnicas respectivamente. El método de oxidación utilizado tiene carácter superficial a nivel de grano, de modo que la medida de la resistencia eléctrica (realizada sobre la superficie) permite caracterizar la zona más oxidada (de mayor T_c). La medida de la susceptibilidad magnética considera el volumen del grano, una zona menos oxidada y, por tanto, de menor T_c . No obstante, la fracción superconductora da una idea de la eficacia del método de oxidación, siendo la mayor encontrada para la oxidación a 700 mV durante 72 h, pero distando aún de acercarse a la oxidación total, lo que no hace más que confirmar el carácter superficial de la técnica oxidativa. El aumento de la fracción superconductora también va acompañado de un mayor potencial, mayor tiempo de oxidación y las variaciones estructurales correspondientes. Confirmando el carácter superficial del método de oxidación, la yodometría de la citada muestra da lugar a un valor del contenido de oxígeno menor que el XPS. Esto se debe a que la valoración considera el *bulk* de la muestra mientras que el XPS es una técnica superficial.

En lo referente a las especies de oxígeno puestas en juego durante el proceso de oxidación, se encuentra una única contribución en los espectros XPS 1s del oxígeno asignable por su energía al ión óxido (O^{2-}). En el caso del La_2CuO_4 aparecían también especies peróxido

(O_2^-) e hidróxido (OH^-) debido a la transformación del anión hidróxido a través de un mecanismo electroquímico por el cual se adsorbía la especie peróxido en la superficie de la muestra. Sin embargo, en el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, este mecanismo de oxidación no ocurre, pues la especie de oxígeno que libera el DMSO es directamente O^{2-} .

Por último, cabe mencionar la eficacia del proceso de reducción de las muestras oxidadas, confirmando que el proceso de oxidación electroquímica es reversible y se puede diseñar un experimento donde se busque un estado de oxidación y contenido de oxígeno concretos gracias al estudio de la voltamperometría cíclica del material.

Para finalizar este capítulo conviene resaltar los resultados más relevantes de todo el desarrollo experimental.

Cabe señalar, muy en primer lugar, que se ha realizado en este trabajo por vez primera la oxido-reducción electroquímica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, gracias a la utilización del medio orgánico, no tóxico, DMSO.

El estudio detallado de la ciclovoltamperometría del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ha permitido establecer los procesos *redox* que ocurren en dicho electrolito. Además, esta caracterización electroquímica ha permitido seleccionar una serie de potenciales para estudiar cómo transcurren los procesos de oxidación y reducción del material.

Todas las muestras obtenidas se han caracterizado plenamente desde un punto de vista estructural, electrónico y de sus propiedades. Los aspectos más relevantes se pueden resumir como sigue:

- ♦ Se puede afirmar que la oxidación electroquímica en DMSO a temperatura ambiente tiene una efectividad equivalente a las técnicas no electroquímicas ya empleadas para el *Ybacuo* descritas en la bibliografía. La ventaja con respecto al resto de técnicas de oxidación es, aparte de las condiciones “suevas” de este proceso *redox*, la posibilidad de regular el potencial y el tiempo para conseguir fases del material con un contenido de oxígeno concreto.
- ♦ Las condiciones de oxidación óptimas tras el estudio de un amplio rango de tiempos y potenciales son 700 mV y 72 h. Potenciales más altos conducen a la descomposición de la pastilla. Tiempos más largos dan lugar a una situación análoga, sin producir mejora alguna. La muestra así oxidada presenta un contenido de oxígeno de 6.931, una T_c de 90 K y una fracción superconductora del 58.1%. La oxidación tiene un carácter superficial, revelado a través de las diferencias entre técnicas de caracterización superficial (medidas de transporte y XPS) y *bulk* (medidas de magnetismo y valoraciones analíticas), comparable a las encontradas con las técnicas “convencionales”.
- ♦ La evolución de todos los parámetros estructurales, en pleno acuerdo con lo esperado en otros estudios de oxidación de este material, confirma el éxito de este método de oxidación.
- ♦ La posibilidad de reducir el *Ybacuo* tras haberlo oxidado conduce a un sistema de inserción/desinserción de oxígeno donde es posible situarse en diversos puntos del diagrama de fase de este material.

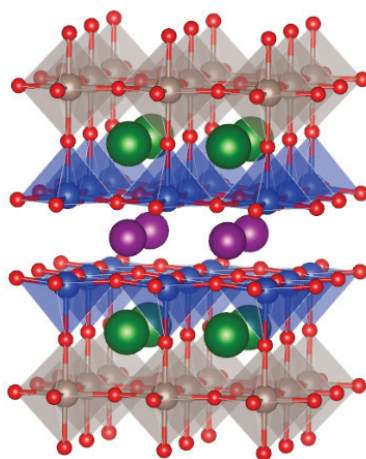
Capítulo V. Modificación electroquímica del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$

Este último capítulo de resultados, aúna todo lo referente a la obtención del molibdocuprato de tulio con estructura 1212 y a su oxidación electroquímica. Este material, tal y como se verá a continuación, resulta el más complejo de los estudiados a lo largo de esta Tesis, tanto desde el punto de vista composicional como estructural. La estructura del presente capítulo es análoga a la de los casos anteriores. Comienza con una breve introducción acerca del material objeto de estudio para continuar con la exposición y discusión de los resultados obtenidos y finalizar con unas conclusiones al respecto.

El óxido de molibdeno, estroncio, tulio y cobre, forma parte de una familia que se designa habitualmente como *M*-1212. La designación 1212 deriva de la utilizada para el *Ybacuo* (123), sustituyendo total o parcialmente uno de los tres átomos de cobre por fórmula por un metal (*M*). En el caso del *Ybacuo* la fórmula quedaría expresada como $\text{MBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$, donde $M = \text{Cu}$.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, de forma prácticamente inmediata al descubrimiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ se comenzó a sustituir el Y por otros lantánidos [19], [20], [165]. De forma general, se obtuvieron resultados similares para la inserción en la estructura de otros lantánidos trivalentes. Del mismo modo, también se estudiaron diversas fases sustituyendo el bario por otros metales alcalinotérreos como el estroncio.

La primera vez que se sustituyó una de las posiciones del cobre por otro metal fue en 1988. El grupo de Murayama sustituyó completamente una de las posiciones estequiométricas del cobre por Ta (*Ta*-1212) [166]. Observaron cómo en la estructura obtenida Ta y Cu se ordenaban, ocupando el primero las posiciones del Cu1 en el YBCO (cadenas o reserva de carga) y el cobre se mantenía todo en las posiciones Cu2 (planos superconductores, ver *Figura I.12*). La estructura, representada en la *Figura V.I*, resultó ser tetragonal pero no se logró alcanzar el estado superconductor.



*Figura V.I. Estructura cristalina del $\text{MSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. En rojo los átomos de oxígeno, en gris los de *M*, en verde los de estroncio, en azul los de cobre y en morado los de gadolinio.*

Fue en 1995 cuando Bauernfeind y colaboradores sintetizaron el compuesto homólogo al de tántalo pero con Ru (*Ru*-1212) y sustituyendo el Ba por Sr. Obtuvieron así, la familia $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_y$ (siendo $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu} \text{ y } \text{Gd}$). Trataron de obtener la misma familia con Mo, W y Re pero la síntesis no conducía a la estructura deseada. El objetivo era introducir un metal de transición de un grupo superior al del Ta donde los orbitales d presenten una menor energía, favoreciendo el *autodopado* de los planos superconductores [167]. Del mismo modo,

se trató de obtener el material para el resto de tierras raras, pero las síntesis no dieron buen resultado. La estructura de estos materiales era la misma que la resuelta para el *Ta-1212* pero en este caso sí se obtenían fases superconductoras en torno a 50 K.

Ciertamente, el aspecto más interesante de estas nuevas fases es la coexistencia de ferromagnetismo y superconductividad, características antagónicas y excluyentes [168]. La fase $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-y}$ presenta un débil ferromagnetismo, resultante de un orden antiferromagnético con *canteo* de los espines del rutenio por debajo de 136 K (temperatura de Néel) [167]. Un segundo atractivo es la estructura electrónica que presentan estos materiales por la presencia de un elemento de transición en la reserva de carga. En lugar de encontrar al Cu1 en la reserva de carga formando cadenas, se encuentran octaedros $[\text{MO}_6]$ [169], [170]. Estos poliedros son los responsables de las propiedades magnéticas adicionales mientras que la superconductividad se asocia de nuevo a los planos superconductores CuO_2 .

A partir de este momento, se prepararon numerosos materiales basados en diversas sustituciones en la estructura 1212 que condujeron a materiales antiferromagnéticos/ferromagnéticos y superconductores [171], [172].

El motivo por el cual Bauernfeind no logró sintetizar con éxito la mayor parte de los miembros de la familia $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_y$ es porque el proceso requiere la utilización de altas presiones y temperaturas. Los únicos miembros que pueden obtenerse a presión ambiente, con tratamientos muy laboriosos y largos, son los compuestos con Sm, Eu y Gd [173]. Sin embargo, como se demostró posteriormente y, tal y como se muestra en la siguiente figura, es posible preparar otros rutenocupratos y otras familias *M-1212* utilizando las condiciones de presión y temperatura adecuadas.

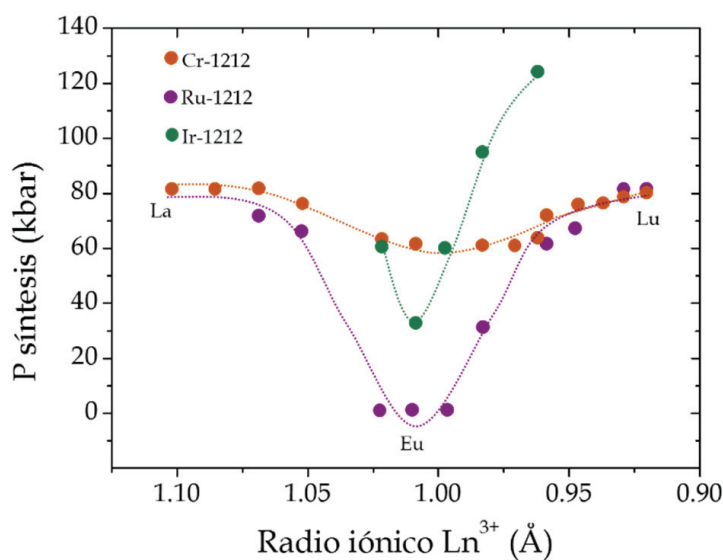


Figura V.2. Representación de la presión óptima en el proceso de síntesis de diversas familias *M-1212* en función del radio iónico de la tierra rara [173].

Según lo representado en la figura anterior, existe una relación gaussiana entre la presión que es necesaria aplicar para obtener las fases *M-1212* y el tamaño del lantánido. Así, para las tierras raras más grandes y más pequeñas, se necesitan presiones mayores mientras que las de tamaño intermedio pueden obtenerse a menores presiones o, incluso, a presión ambiente (en el caso de las fases *Ru-1212*).

El caso de la familia Mo-1212 resulta especialmente interesante por la variedad de estados de oxidación que presenta el molibdeno, siendo muy versátil en la reserva de carga desde el punto de vista electrónico. Sin embargo, no es posible sustituir completamente el Cu1 por Mo a presión ambiente. La máxima cantidad que admite la estructura en estas condiciones es 0.3 [174], de modo que la fase con mayor contenido de molibdeno sería $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_y$. Para un contenido de Mo mayor de 0.3, es necesario aplicar presiones superiores a la ambiente [175], [176].

En este trabajo, se ha seleccionado para el estudio electroquímico el miembro de la familia $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$, siendo $\text{Ln} = \text{Tm}$, por su interés en cuanto a las propiedades magnéticas en comparación con el ytrio (no magnético), así como por la realización de trabajos previos en el grupo de investigación [62], [174], [176], [177]. No obstante, ha quedado patente la cantidad de combinaciones posibles que permite esta estructura tan versátil.

V.1. Síntesis y sinterización

La obtención del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ también se lleva a cabo por medio del método cerámico. Sin embargo, la elección del precursor de molibdeno requirió numerosos ensayos partiendo del MoO , MoO_2 , MoO_3 y Mo metal. La síntesis que condujo a la fase pura con la estructura deseada fue utilizando molibdeno metal en lugar de cualquiera de los óxidos como precursor (ver ecuación V.1).

En este proceso sintético resultan de especial importancia el *pretratamiento* y las varias moliendas para evitar la aparición de fases secundarias indeseadas que provoquen que no se introduzca todo el molibdeno. El proceso diseñado es el que sigue:

Descarbonatación del Tm_2O_3 y deshidratación del SrCO_3

Con el fin de eliminar posibles impurezas derivadas de la formación de carbonatos por el contacto con el aire, se calienta el Tm_2O_3 en aire en un horno tipo mufla a 1173 K durante 12 h. A continuación, rápidamente (para impedir la formación de carbonatos), se pesa la cantidad necesaria.

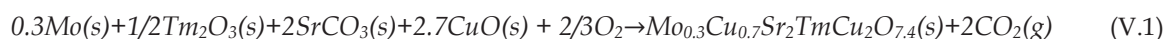
La hidratación del SrCO_3 ocurre de forma habitual, por lo que hay que garantizar que la masa pesada está libre de agua. Para ello, se calienta el sólido en una estufa a 523 K durante 12 h y se pesa inmediatamente.

Precalcinado

Las cantidades estequiométricas de los óxidos precursores (Tm_2O_3 99.9% Aldrich, SrCO_3 99.9% Aldrich, Mo Aldrich y CuO 99.9999% Aldrich) se muelen en un mortero de ágata y se someten a un tratamiento térmico de 10 h a 1023 K al aire en un horno tipo mufla. Se obtiene un sólido negro calcinado y la pérdida del CO_2 del carbonato de estroncio.

Tratamiento

El sólido obtenido en el *pretratamiento* se muele hasta obtener un fino polvo y se empastilla. Para ello, en un troquel de 13 mm de diámetro se coloca 1 g de sólido y se le aplica una fuerza de 2 Toneladas en una prensa hidráulica convencional. A continuación, se introduce en el mismo horno para la síntesis a 1273 K durante 24 h, obteniéndose así la fase deseada según la siguiente reacción:



En cuanto a la obtención de pastillas más densas, adecuadas para los tratamientos electroquímicos, se prepararon pastillas de 0.5 g de masa y 13 mm de diámetro que se sometieron al proceso de sinterización durante 12 h a 1273 K con rampas lentas de calentamiento y enfriamiento (2.5 K/min). Las pastillas así obtenidas tienen una densidad del 75% con respecto a la densidad cristalográfica. Se seleccionó la misma temperatura de síntesis para la sinterización por estar muy cerca del punto de fusión del material (1323 K) y se estudió por medio de SEM. En la *Figura V.3* se muestra una micrografía de microscopía de barrido de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ tratada a 1323 K, apreciándose regiones con la morfología típica de un sólido que ha estado parcialmente fundido.

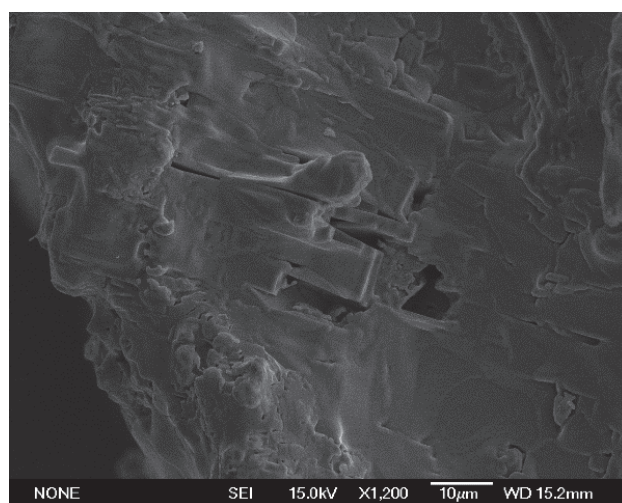


Figura V.3. Micrografía SEM de la muestra $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ tratada a 1323 K. Se aprecia una morfología típica de un material parcialmente fundido.

Para conocer la estructura del material sinterizado, se realizaron experimentos de difracción con radiación X sobre pastillas y en forma de polvo con neutrones. En este caso, es importante utilizar estas dos técnicas difractométricas que son complementarias. Los Rayos X van a permitir conocer la posición de los metales, pudiendo comprobar si efectivamente se ha introducido el molibdeno deseado y si este se encuentra en la reserva de carga como cabe esperar. Los neutrones van a aportar un análisis de las posiciones del oxígeno que ninguna otra técnica permite caracterizar. Sin embargo, necesita ir acompañada de Rayos X convencionales porque el Mo y el Cu tienen una longitud de dispersión similar.

Los datos obtenidos de los experimentos de difracción se muestran a continuación junto al refinamiento *Rietveld* pertinente de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ de partida. Los datos de difracción de neutrones se realizaron con una $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ en la línea D2B del reactor del ILL en Grenoble (Francia).

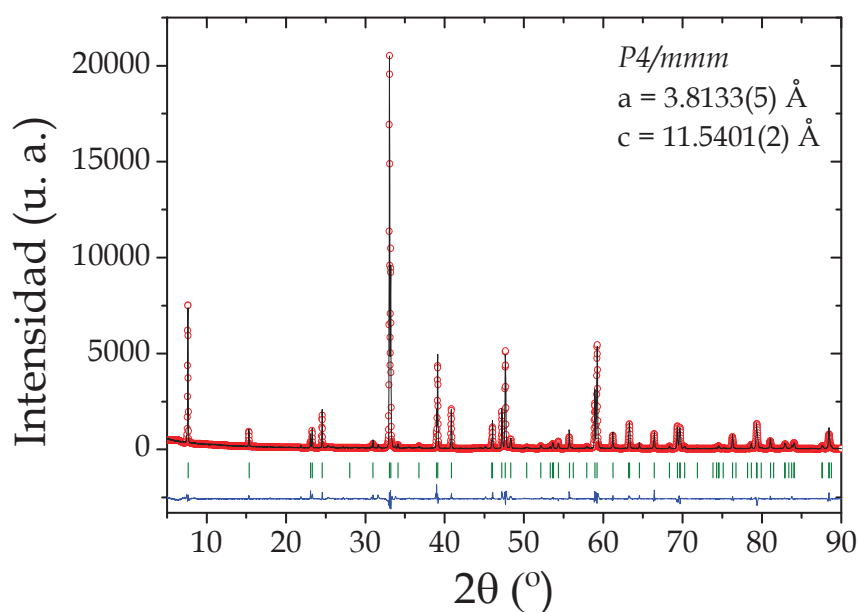


Figura V.4. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de Rayos X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ de partida. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

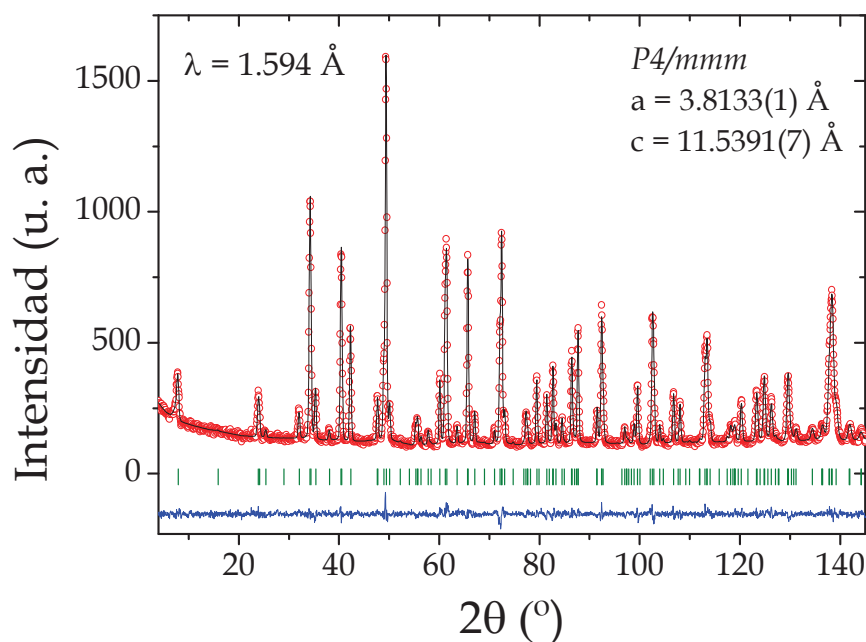


Figura V.5. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de neutrones del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ de partida. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla V.1. Datos del refinamiento Rietveld de los datos de difracción de Rayos-X del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ sin oxidar.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y P4/mmm									
a = 3.8133(5) Å		b = 3.8133(5) Å		c = 11.5391(2) Å		V = 167.8070(3) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Mo	1a	0	0	0	0.0899(3)	2.435(1)			
Cu1	1a	0	0	0	0.1601(3)	2.435(1)			
Sr	2h	1/2	1/2	0.19538(2)	0.5014(1)	1.653(6)			
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.2490(4)	0.883(4)			
Cu2	2g	0	0	0.35752(3)	0.4993(2)	1.330(4)			
O1	2g	0	0	0.16	0.5	0.5			
O2	4i	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	4n	1/2	0.19	0	0.29	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.082877		V = -0.038077		W = 0.011030		X = 0.002424		Y = 0.000106	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 2.3		R _{wp} = 3.1		R _{exp} = 2.6		R _B = 1.9		R _F = 1.7	χ ² = 1.4

Los errores de los datos refinados en las *Tablas V.1* y *V.2* aparecen entre paréntesis, mientras que los datos en los cuales no aparece error han sido fijados.

En el refinamiento de los datos de difracción de Rayos X se han tomado los valores de la posición y ocupación del oxígeno del refinamiento de los neutrones. Por el contrario, en el refinamiento de los datos de neutrones, se han tomado los datos de las posiciones y ocupaciones de Cu y Mo del refinamiento de Rayos X. Estas consideraciones se deben a que, tal y como se mencionó anteriormente, los datos de Rayos X permiten distinguir entre los átomos pesados (en particular Cu y Mo) mientras que, los neutrones, van a aportar la información sobre la subred aniónica.

En ambos casos se puede apreciar un alto nivel de acuerdo entre el modelo estructural propuesto y los datos experimentales. La estructura responde a la fase tetragonal del YBCO que se describió en el *Capítulo IV* salvo por la variación de las posiciones del oxígeno que ahora son: O1 oxígeno apical, O2 en el plano superconductor y O3 en la reserva de carga.

Tabla V.2. Datos del refinamiento Rietveld de los datos de difracción de neutrones del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ sin oxidar.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y			P4/ <i>mmm</i>	λ = 1.594 Å	
a = 3.8133(5) Å	b = 3.8133(5) Å	c = 11.5401(2) Å	V = 167.794(1) Å ³		α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.
Mo	1a	0	0	0	0.09
Cu1	1a	0	0	0	0.16
Sr	2h	1/2	1/2	0.19745(1)	0.5089(3)
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.2514(1)
Cu2	2g	0	0	0.35724(1)	0.4997(1)
O1	2g	0	0	0.15966(2)	0.5004(3)
O2	4i	1/2	0	0.37541(1)	0.9965(2)
O3	4n	1/2	0.18778(2)	0	0.2921(3)
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.075441	V = -0.124619	W = 0.139788	X = 0.065896	Y = 0.000087	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 3.3	R _{wp} = 4.3	R _{exp} = 3.3	R _B = 2.4	R _F = 2.0	χ ² = 1.7

En el caso del ajuste de los datos obtenidos de la difracción de neutrones, los factores térmicos (B) se han refinado de forma anisotrópica, de manera que, para cada átomo se han considerado tres componentes para este parámetro. Este tipo de ajuste redefine los parámetros B en una forma matricial. En este caso se les ha asignado a β_{12} , β_{23} y β_{31} un valor igual a cero, tomando una matriz de 3×3 donde todos los números son 0 salvo la diagonal principal. Estos datos se muestran en la *Tabla V.3*.

Los factores térmicos de los átomos de oxígeno son más elevados para el anión situado en la posición O3, que se encuentra en la reserva de carga, en al menos dos direcciones espaciales. Esto se traduce en una mayor deslocalización de dicho átomo; lo mismo ocurre con los cationes en las posiciones Mo/Cu1. Estos hechos señalan un mayor “desorden” en la zona de la reserva de carga, donde se va a insertar/desinsertar oxígeno en los procesos *redox* subsiguientes.

La representación gráfica de la estructura obtenida a partir de los datos de difracción de neutrones se recoge en la *Figura V.6*. Se han representado los elipsoides correspondientes a cada uno de los átomos en función de su radio iónico y sus factores térmicos anisotrópicos y,

también, el resultado del cálculo del mapa de densidades de carga de Fourier. Este mapa se obtiene a partir del modelo estructural calculado e indica las regiones donde existe densidad de carga positiva y negativa, de modo que se pueden visualizar, en primera aproximación, los enlaces y estimar las repulsiones interatómicas en la estructura. Así mismo, en la citada figura, se muestran las zonas de densidad de carga positiva (amarillo) y negativa (azul) que quedan sin justificar por ningún ión. Estas regiones permiten de un modo gráfico, evaluar la validez del ajuste del modelo estructural desde el punto de vista electrónico. En el caso del refinamiento del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ de partida, las zonas de densidad de carga no justificadas son mínimas y se encuentran localizadas principalmente entre los planos superconductores. Esta observación indica que en los planos existe una densidad electrónica particular asociada al cobre situado en Cu2, confirmado con los datos que se presentarán del material oxidado.

Tabla V.3. ajuste de las coordenadas de los factores térmicos anisotrópicos para cada átomo en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones de la fase $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ sin oxidar.

Átomo	β_{11}	β_{22}	β_{33}
Mo/Cu1	490(1)	490(1)	16(2)
Sr	251(9)	251(9)	33(1)
Tm	66(8)	66(8)	20(1)
O1	432(1)	432(1)	12(2)
O2	67(7)	179(8)	25(1)
O3	1386(9)	1836(1)	6(5)

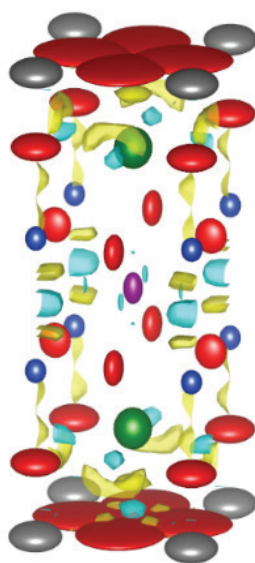


Figura V.6. Representación de la estructura cristalina obtenida del refinamiento de los datos de difracción de neutrones del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ de partida. En rojo se representa el oxígeno, en azul el cobre, en gris la posición compartida por Mo y Cu, en verde el estroncio y en morado el tulio. En amarillo y en azul celeste aparecen las zonas de densidad de carga (positiva y negativa respectivamente) no justificadas en el mapa de Fourier.

Otro de los datos que se obtiene del refinamiento *Rietveld* de los datos de difracción de neutrones es el contenido en oxígeno. Para la muestra sin oxidar es de 7.010 ± 0.001 . Dicho dato se confirmó, posteriormente, en el estudio de XPS realizado de esta muestra (ver más adelante). Cabe señalar que, en este tipo de muestras, la yodometría no es posible por la presencia del Mo, que interfiere en las reacciones de la valoración analítica.

Por último, se midió la distancia Cu2-Cu2 (distancia entre planos superconductores) y el ángulo de pandeo obteniéndose unos valores de $3.301(2) \text{ \AA}$ y $167.44(1)^\circ$, respectivamente, a partir de los datos de Rayos X y $3.2951(3) \text{ \AA}$ y $167.450(2)^\circ$ a partir de los datos de neutrones, ciertamente en buen acuerdo.

A continuación, se muestran los resultados de las medidas de XPS realizadas sobre la muestra sin oxidar en forma de pastilla.

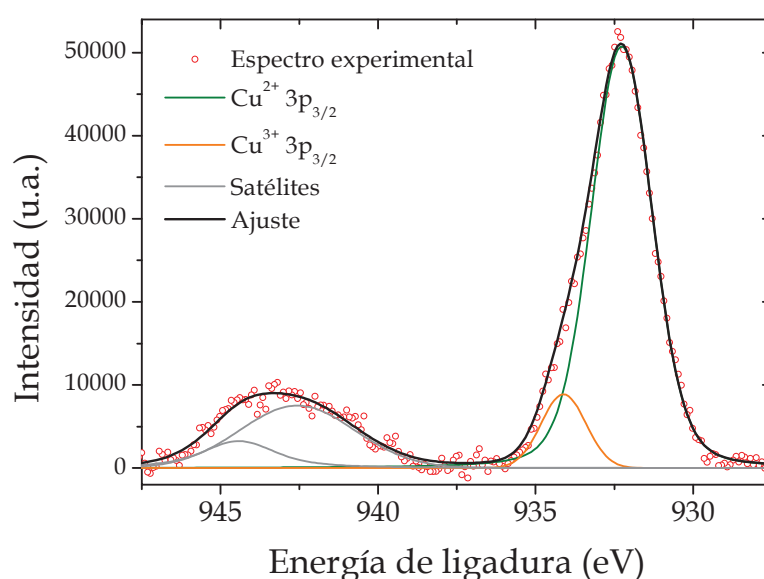


Figura V.7. Ajuste del espectro de XPS del Cu $2p_{3/2}$ de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ sin oxidar.

En el espectro XPS del Cu $2p_{3/2}$ mostrado en la Figura V.7, el ajuste conduce a una composición de dos picos, el de mayor energía (934.1 eV) se asigna al Cu^{3+} y el menos energético (932.3 eV) al Cu^{2+} . Este ajuste se repite en los satélites, que responden a la misma forma [136].

El espectro del Mo 3d contiene sus dos contribuciones degeneradas, pues aparecen a energías muy próximas, de modo que no es posible tomar un espectro aislado del $3d_{5/2}$ o del $3d_{3/2}$. En la Figura V.8 se muestra la deconvolución de estos dos picos, ajustándose a su vez cada uno de ellos a dos, debido a los estados de oxidación 5+ y 6+ del molibdeno. Los picos del Mo^{6+} aparecen a mayor energía.

En el espectro XPS del O 1s, se aprecia una única contribución que se asigna por su energía al O^{2-} [136].

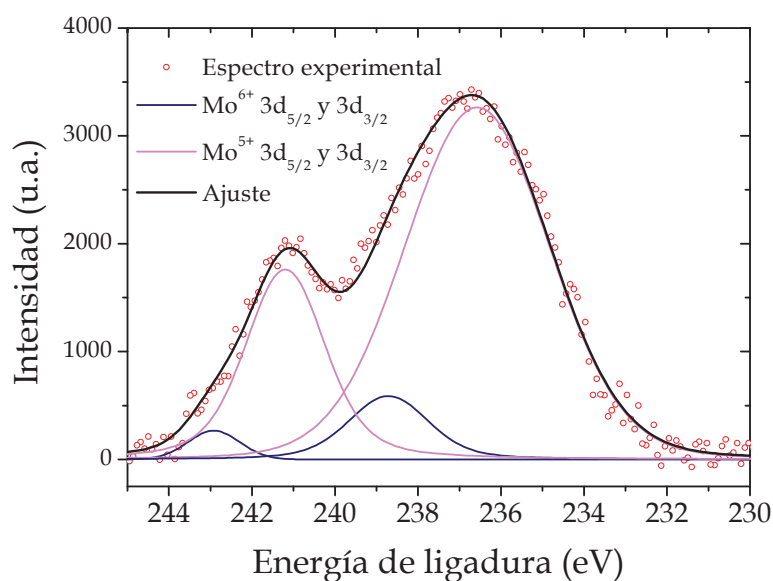


Figura V.8. Ajuste del espectro de XPS del Mo 3d_{5/2} y 3d_{3/2} de la muestra de Mo_{0.3}-1212 sin oxidar.

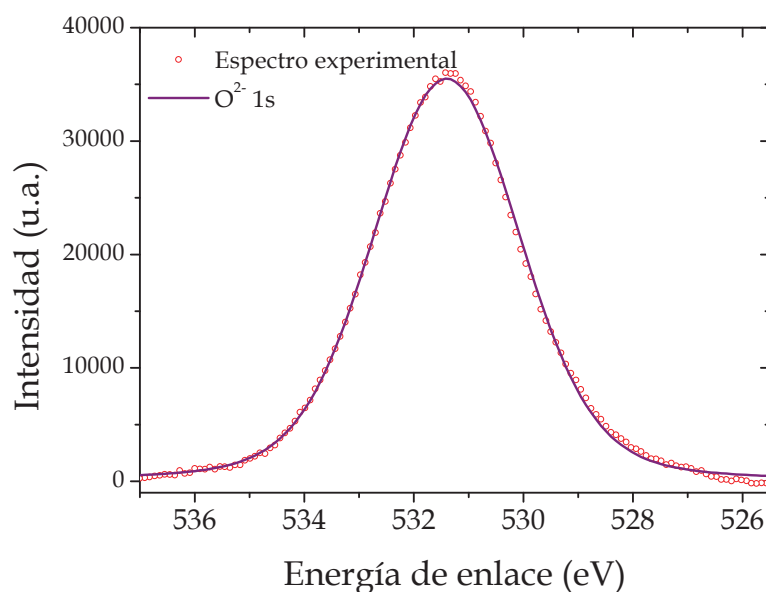


Figura V.9. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de Mo_{0.3}-1212 sin oxidar.

Tal y como se puede apreciar, tanto en el ajuste de la estructura cristalina como en el de la estructura electrónica y como cabía esperar, esta fase es más compleja que las estudiadas en los capítulos anteriores. En concreto, el estudio del XPS resulta se dificulta por la presencia del molibdeno, cuyo estado de oxidación también es mixto como el del cobre. De este modo, el cálculo del contenido de oxígeno depende también del estado de oxidación del molibdeno. En la *Tabla V.4* se muestra el sumario de los resultados de los ajustes de los espectros correspondientes a la muestra de partida.

Tabla V.4. Sumario de los parámetros obtenidos de los ajustes de XPS de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ sin oxidar.

	$2p_{3/2} \text{ Cu}^{2+}$	$2p_{3/2} \text{ Cu}^{3+}$	$3d_{5/2} \text{ Mo}^{5+}$	$3d_{3/2} \text{ Mo}^{5+}$	$3d_{5/2} \text{ Mo}^{6+}$	$3d_{3/2} \text{ Mo}^{6+}$
Energía (eV)	932.3 ± 0.1	934.1 ± 0.1	236.6 ± 0.1	241.2 ± 0.1	238.7 ± 0.1	243.0 ± 0.1
Área ($\text{c}^{\circ} \cdot \text{eV}$)	134565.102 ± 0.002	15792.422 ± 0.002	14782.1 ± 0.01	4902.43 ± 0.01	1619.24 ± 0.01	415.60 ± 0.01
Cantidad por fórmula	2.650 ± 0.002	0.050 ± 0.002	0.24 ± 0.01		0.06 ± 0.01	

*c=cuentas, como unidad arbitraria de la intensidad

De los datos anteriores se calcula un contenido de oxígeno de 7.01 ± 0.01 , en muy buen acuerdo con el calculado a través del ajuste de los datos de difracción de neutrones.

Por último, se caracterizó la muestra de partida a través de medidas de susceptibilidad magnética a 10 Oe, obteniéndose una curva típica de un vidrio de espín tal y como señala la bibliografía [177].

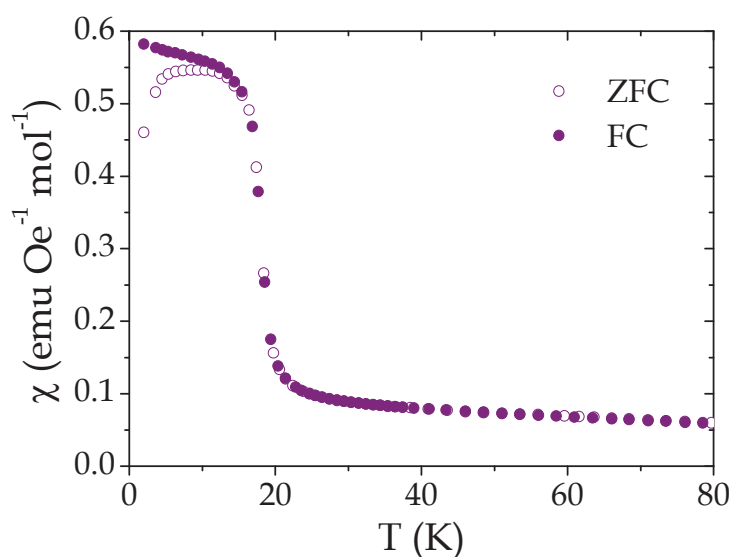


Figura V.10. Medida de susceptibilidad magnética ZFC y FC de la muestra $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ sin oxidar.

V.2. Evaluación de la estabilidad en el electrolito

Antes de comenzar con la caracterización electroquímica del material es necesario comprobar si es estable en alguno de los electrolitos empleados en los capítulos anteriores (KOH 1M y DMSO). Para ello se introdujeron 0.25 g de muestra en distintos tubos de ensayo en contacto con los electrolitos durante 24 h, 72 h, 7 días y 30 días. Las muestras obtenidas se lavaron debidamente con agua y etanol y se caracterizaron mediante difracción de Rayos X.

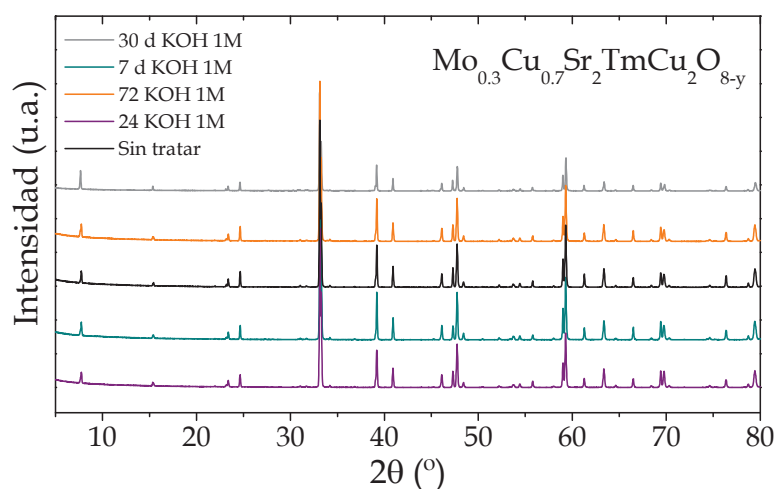


Figura V.11. Difractogramas de Rayos X de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 sumergida en KOH 1M durante diferentes tiempos.

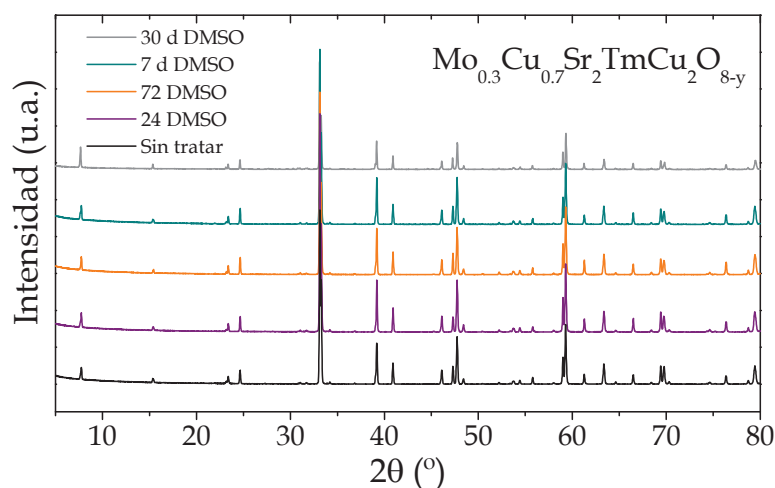


Figura V.12. Difractogramas de Rayos X de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 sumergida en DMSO durante diferentes tiempos.

Tal y como se puede apreciar en los difractogramas de las anteriores figuras, la fase $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_{7.01}$ no se descompone por contacto con ninguno de los dos electrolitos de trabajo y se mantiene inalterada incluso tras su inmersión durante un mes. Cualquiera de los dos electrolitos es pues válido en lo que a estabilidad en disolución se refiere.

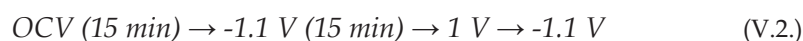
No obstante, durante las pruebas de oxidación, el material no se oxidaba en presencia de DMSO, aun habiendo evaluado un rango muy amplio de potenciales y de tiempos. Por ello, los resultados que se recogen a continuación corresponden a la oxidación en medio KOH 1M. En el epígrafe correspondiente a la discusión de los resultados se retomará esta cuestión, justificando por qué el DMSO no conduce a la inserción de oxígeno en el $\text{Mo}_{0.3}$ -1212.

V.3. Estudio por ciclovoltamperometría

Previo al estudio de oxidación propiamente dicho, es necesario realizar un estudio a través de voltamperometría cíclica para establecer las posiciones en potencial de los

fenómenos de oxidación y reducción que tengan lugar. De acuerdo con lo indicado en el epígrafe anterior, en el caso del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_{7.01}$, el electrolito que se ha utilizado para optimizar y realizar las CVs es KOH 1M, que es, así mismo, el que se utilizará en el proceso de oxidación

Para visualizar picos *redox* definidos, se realizaron diversas pruebas variando la velocidad de barrido, encontrando que la velocidad óptima es de 10 mV/s, a pesar de que la curva presenta un poco de ruido en algunas regiones. Para distinguir correctamente los picos *redox*, es necesario aplicar un potencial de reducción durante un breve período de tiempo para que así, los picos de oxidación, que son el principal objeto de este estudio, se visualicen más claramente. Así, tras estabilizar el sistema registrando el OCV, se aplicó a la celda un potencial de -1.1 V durante 15 min en atmósfera inerte de N_2 y, a continuación, se efectuó un barrido a 10 mV/s hasta 1 V y, posteriormente, se redujo de nuevo hasta -1.1 V, siguiendo lo resumido en la ecuación V.2. Para mejorar la conductividad y compactabilidad del material, se realizó una mezcla $\text{Mo}_{0.3}$ -1212:Pasta de Carbono en relación 5:1 y se introdujo en la cápsula de teflón (ver Figura III.7).



El resultado de la CV se muestra en la Figura V.13, donde se representa el potencial frente a la intensidad. Se pueden apreciar a simple vista 5 picos de oxidación cuya posición se determinó con la realización de la primera derivada y un modelo de ajuste a picos Voigt.

En lo referente a la estabilización del sistema durante la medida del OCV, se obtiene una tendencia exponencial al igual que en los casos anteriores. El resultado de la representación del OCV frente al tiempo se muestra en la Figura V.14.

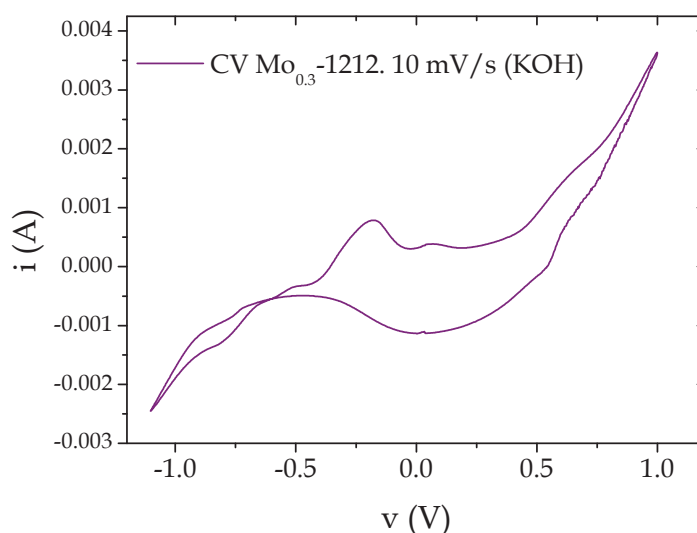


Figura V.13. CV del $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 medida desde -1.1 V hasta 1.1 V en KOH 1M.

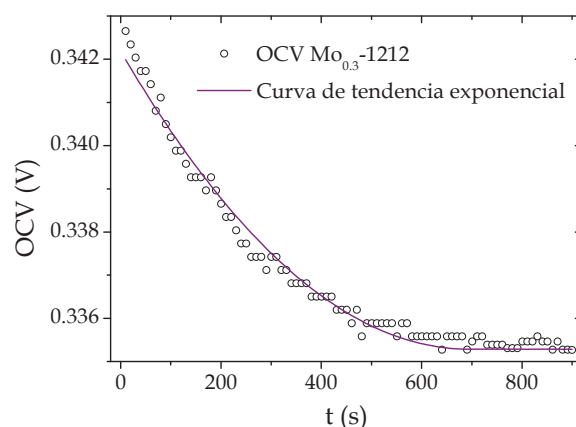


Figura V.14. Variación del OCV del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ en función del tiempo.

Considerando lo ya estudiado en los capítulos anteriores, cabe esperar la presencia de cuatro picos de oxidación debidos a la variación de los estados de oxidación del cobre. Del mismo modo, es esperable encontrar otros tantos para el molibdeno. En la derivada de la CV en sentido oxidativo (ver Figura V.15) se han hallado 5 puntos donde la derivada se anula, por tanto, 5 máximos en la curva de oxidación. Podría considerarse uno más en el mínimo de la derivada en torno a 0.7 V, aunque no llegue a ser 0 (que aparece en la Figura V.15 y en la Tabla V.5 en cursiva). Por otro lado, al igual que ocurría en el caso del YBCO, un mismo pico puede estar formado por dos o más.

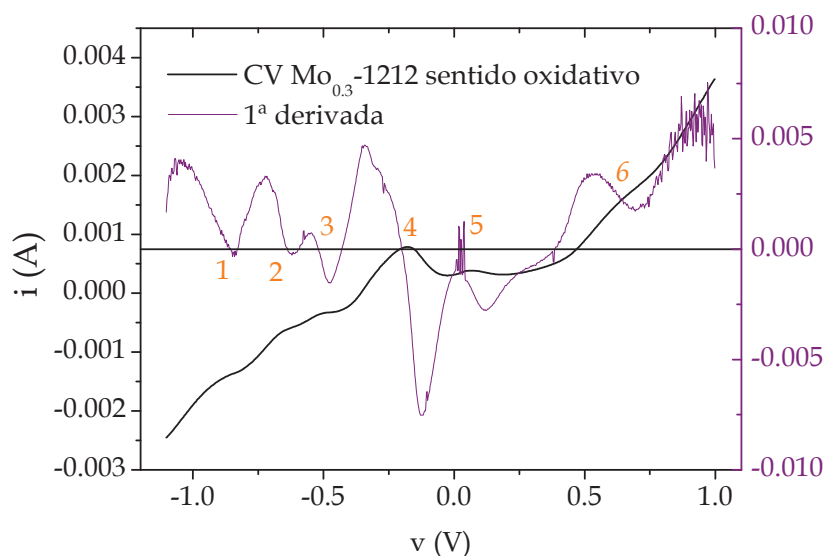


Figura V.15. Representación de la CV del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ en sentido oxidativo y de la primera derivada de esta.

A la hora de identificar a qué proceso oxidativo del cobre o del molibdeno se puede asignar cada pico, se llevó a cabo un análisis a través de patrones de óxidos de cobre y de molibdeno en distintos estados de oxidación. Estos han sido sometidos a un proceso ciclovoltamperométrico idéntico al del material objeto de estudio.

Tabla V.5. Valores de potencial de los picos distinguibles en la CV del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ a partir del cálculo de la primera derivada.

Número de pico	Potencial (V)
1	-0.858
2	-0.642
3	-0.523
4	-0.201
5	0.044
6	~ 0.6

Para ello, se partió de los óxidos Cu_2O y MoO_2 , donde los estados de oxidación de los metales conducen, tras su oxidación, a los presentes en la fase $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$, tal y como se estudió por XPS. Cada óxido se mezcló con pasta de carbono con una relación 5:1 y se introdujo en el ya citado electrodo rellenable de teflón.

En la Figura V.16 se recogen los resultados obtenidos en las CVs en sentido oxidativo de los óxidos patrón junto con la primera derivada de estas.

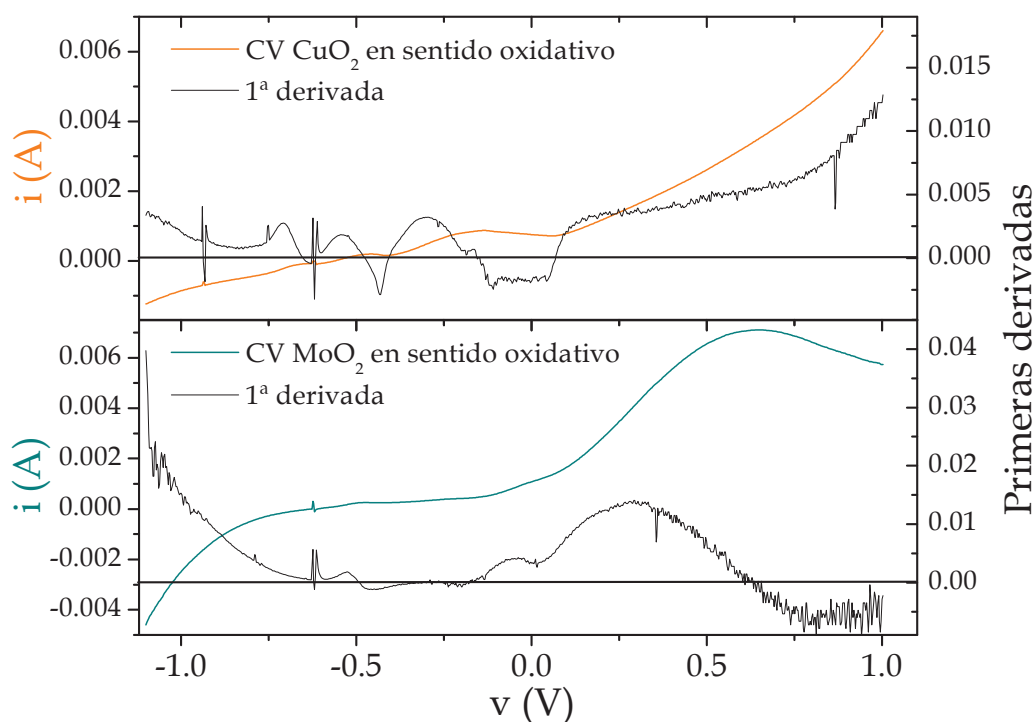


Figura V.16. Representación de las CVs en sentido oxidativo de los óxidos Cu_2O y MoO_2 y sus correspondientes derivadas.

Tabla V.6. Valores de potencial de los picos distinguibles en la CV de los óxidos patrones Cu_2O y MoO_2 a partir del cálculo de la primera derivada.

Número de pico	Potencial [Cu_2O] (V)	Potencial [MoO_2] (V)
1	-0.653	-0.479
2	-0.475	-0.283
3	-0.153	0.631

Se localizan tres picos de oxidación en el patrón de Cu_2O (Cu^{1+}) y tres en el caso del óxido MoO_2 (Mo^{4+}). Los valores de potencial correspondiente se muestran en la *Tabla V.6*. Para asignar cada pico a un proceso oxidativo concreto se va a considerar la comparación con las CVs de los cupratos estudiados en los capítulos anteriores y los valores que aparecen en la bibliografía [131] con las obtenidas de los patrones.

Por analogía con el Cu_2O y con el YBCO, se puede deducir que los picos 1, 2, 4 y 5 en la fase $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_{7.01}$ se pueden asignar al cobre. El 1 y el 2 conducen a la formación de Cu^{1+} , el 4 procede de oxidar el Cu^{1+} a Cu^{2+} y el pico 5 se debe a la formación del Cu^{3+} .

Tabla V.7. Asignación de los picos de la CV del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ a partir de comparación con óxidos patrones de Cu y Mo, con YBCO y La_2CuO_4 .

Número de pico	Potencial (mV)	Proceso oxidativo
1	-858	Formación de Cu^{1+}
2	-642	Formación de Cu^{1+}
3	-523	$\text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mo}^{4+} + 1e^-$
4	-201	$\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 1e^-$ $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{5+} + 1e^-$
5	44	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+} + 1e^-$
6	600	$\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+} + 1e^-$

En cuanto al molibdeno, por semejanza con el patrón de Mo^{4+} , se asigna el pico 3 a la oxidación de Mo^{3+} a Mo^{4+} y el pico 6 (que se consideraba dudoso por no alcanzar el valor nulo en la derivada de la CV) corresponde exactamente con la oxidación del Mo^{5+} a Mo^{6+} [178]. El pico del MoO_2 que aparece a -283 mV, no tiene una correspondencia directa con un pico de la CV del material, se asigna a la oxidación del Mo^{4+} a Mo^{5+} y debe aparecer a un potencial muy cercano al de otro pico del material, por lo que no se distingue. En la *Tabla V.7* se muestra un resumen de la asignación de cada uno de los picos que aparecen en la CV del $\text{Mo}_{0.3}$ -1212. Esta se confirma en el ajuste de los picos de la CV tal y como se muestra en la siguiente figura.

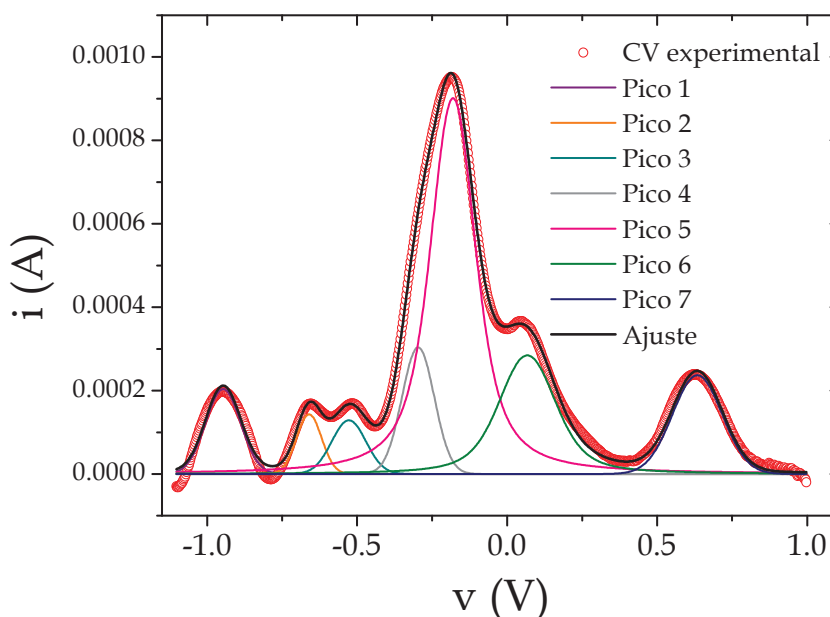


Figura V.17. Ajuste de la CV del $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 sin oxidar.

Tabla V.8. Parámetros del ajuste de la CV de la fase $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 sin oxidar.

Número de pico	Potencial (mV)	Área (mC/cm^2)*
1	-901	11.0
2	-650	6.9
3	-527	9.2
4	-217	2.1
5	59	4.1
6	550	2.5

*Área calculada para la superficie de material en contacto con el electrolito: 0.2 cm^2

Considerando el resultado del ajuste de la CV, se puede concluir que, por encima de 550 mV se estarán oxidando al estado de oxidación máximo tanto el cobre como el molibdeno. La formación del Cu^{3+} tiene lugar por encima de 59 mV. En este caso, no se observa ningún escalón que señale con claridad el potencial óptimo para la oxidación del material y la aparición del estado superconductor. Esto se debe a que el último pico de oxidación (pico 6) se encuentra próximo a la barrera de oxidación del electrolito (más de 800 mV).

V.4. Oxidación electroquímica

Al igual que en los casos del La_2CuO_4 y del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, se procedió a realizar un barrido en potenciales y en tiempos para lograr obtener la fase más oxidada posible. Estos ensayos se llevaron a cabo tanto en el electrolito orgánico (DMSO) como en el acuoso (KOH 1M). Ninguna de las muestras oxidadas en DMSO sufrieron variaciones estructurales ni en su composición o propiedades, por lo que se concluyó, como ya se adelantó anteriormente, que la oxidación en este electrolito no es efectiva.

Por otro lado, con el KOH como electrolito, se probaron las mismas condiciones que en los casos anteriores: tiempos de 12 h, 48 h, 72 h y 7 días y potenciales entre 400 y 800 mV. Para potenciales menores de 600 mV y tiempos inferiores a 7 días el material no se oxida. Por otro lado, un potencial de 800 mV conduce al deterioro de la pastilla que se deshace por el elevado voltaje. Por estas razones, se utilizaron condiciones de oxidación de 600 y 700 mV durante 7, 15 y 30 días.

Las muestras oxidadas se caracterizaron mediante difracción de Rayos X y neutrones, XPS, medidas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética.

En lo que a la caracterización mediante difracción se refiere, es importante destacar que se produce una variación en el grupo espacial como ya ocurría tanto en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ como en el La_2CuO_4 . La oxidación se visualiza a través de variaciones en los parámetros de celda y en las posiciones atómicas. Todas las fases oxidadas se caracterizaron a través de difracción de Rayos X y una de ellas (la oxidada a 700 mV durante 30 días) se caracterizó por difracción de neutrones.

A continuación, se exponen los resultados de dicha caracterización para la muestra cuyas condiciones de oxidación fueron las más satisfactorias (mayor T_c y contenido en oxígeno). Los refinamientos de las fases menos oxidadas se pueden consultar en el *Anexo V*.

En las *Figuras V.18 y 19* así como en las *Tablas V.9 y 10* se muestran los resultados de los refinamientos *Rietveld* de los datos de Rayos X y neutrones.

De nuevo, al igual que en la caracterización de la fase sin oxidar, se tomaron los parámetros referentes al oxígeno del refinamiento de difracción de neutrones y se incorporaron al refinamiento de los datos de difracción de Rayos X. Del mismo modo, se calcularon la ocupación y las posiciones del Mo y del Cu1 a partir del refinamiento de los datos de difracción de Rayos X y se utilizaron para realizar el refinamiento *Rietveld* de los datos de difracción de neutrones. El contenido en oxígeno obtenido de los datos de difracción de neutrones para la muestra oxidada durante 30 días es de 7.192 ± 0.001 .

En la *Figura V.20*, que recoge la estructura cristalina obtenida del refinamiento de los datos de difracción de neutrones, se puede apreciar cómo hay una elevada deslocalización de los oxígenos en la reserva de carga (debido a los factores térmicos cuyos valores se muestran en la *Tabla V.11*) y existen menores zonas de densidad de carga sin justificar que en la muestra sin oxidar. Este hecho se explicará en el apartado correspondiente a la discusión de los resultados.

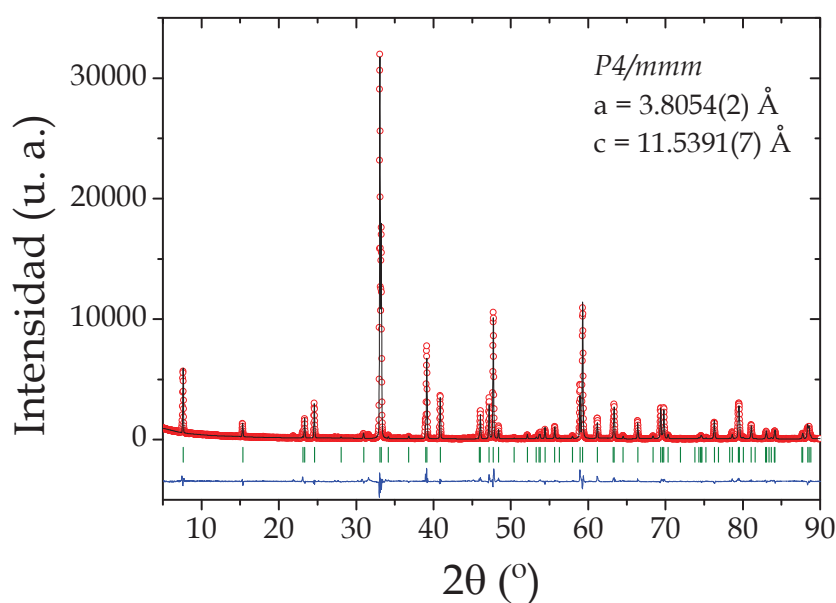


Figura V.18. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de Rayos X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 30 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

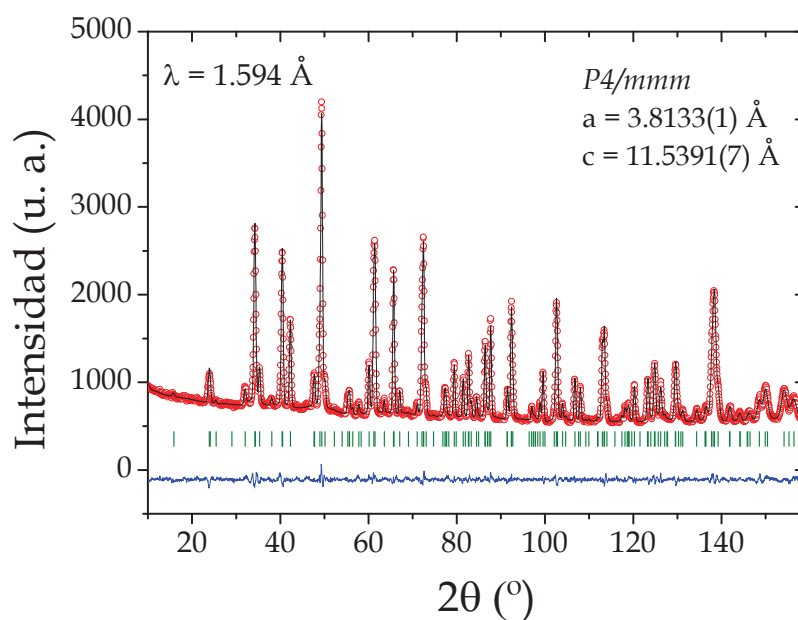


Figura V.19. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de neutrones del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 30 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla V.9. Datos del refinamiento Rietveld de difracción de Rayos-X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV 30 durante días.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y P4/ <i>mmm</i>						
a = 3.8054(2) Å	b = 3.8054(2) Å	c = 11.5391(7) Å	V = 167.089(1) Å ³		α = β = γ = 90°	
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)
Mo	1a	0	0	0	0.0861(1)	2.007(3)
Cu1	1a	0	0	0	0.1639(1)	2.007(3)
Sr	2h	1/2	1/2	0.19538(2)	0.4899(3)	0.468(6)
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.5108(2)	0.286(4)
Cu2	2g	0	0	0.35752(3)	0.4954(3)	0.645(1)
O1	2g	0	0	0.16	0.5	0.5
O2	4i	1/2	0	0.38	1	0.5
O3	4n	1/2	0.19	0	0.41	1.0
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)						
U = 0.046489	V = -0.053031	W = 0.024877	X = 0.064126		Y = 0.000055	
Parámetros de error del ajuste						
R _p = 3.5	R _{wp} = 2.8	R _{exp} = 2.1	R _B = 3.0		R _F = 2.3	χ ² = 1.8

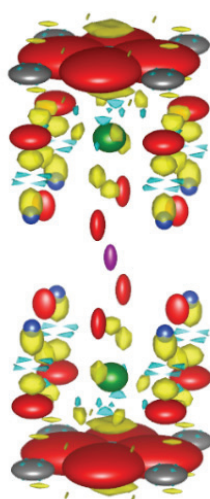


Figura V.20. Representación de la estructura cristalina obtenida del refinamiento de los datos de difracción de neutrones del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 30 días. En rojo se representa el oxígeno, en azul el cobre, en gris la posición compartida por Mo y Cu, en verde el estroncio y en morado el tulio. En amarillo y en azul celeste aparecen las zonas de densidad de carga (positiva y negativa respectivamente) no justificadas en el mapa de Fourier.

Tabla V.10. Datos del refinamiento Rietveld de los datos de difracción de neutrones del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada a 700 mV durante 30 días.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y		P4/mmm		λ = 1.594 Å	
a = 3.8008(2) Å	b = 3.8008(2) Å	c = 11.5063(2) Å	V = 166.221(2) Å ³	α = β = γ = 90°	
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.
Mo	1a	0	0	0	0.09
Cu1	1a	0	0	0	0.16
Sr	2h	1/2	1/2	0.19727(3)	0.4987(2)
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.2488(2)
Cu2	2g	0	0	0.35687(2)	0.5032(2)
O1	2g	0	0	0.16016(1)	0.5010(2)
O2	4i	1/2	0	0.37578(2)	1.0034(3)
O3	4n	1/2	0.19187(3)	0	0.4133(1)
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.123970	V = -0.267983	W = 0.264477	X = 0.069833	Y = 0.001247	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 1.9	R _{wp} = 2.1	R _{exp} = 1.6	R _B = 2.4	R _F = 1.9	χ ² = 1.7

Tabla V.11. ajuste de las coordenadas de los factores térmicos anisotrópicos para cada átomo en el refinamiento de los datos de difracción de neutrones de la fase $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada a 700 mV durante 30 días.

Átomo	β_{11}	β_{22}	β_{33}
Mo/Cu1	459(1)	459(1)	11(2)
Sr	272(8)	272(8)	23(2)
Tm	42(8)	42(8)	20(1)
O1	425(2)	425(2)	16(1)
O2	56(7)	140(6)	27(1)
O3	1697(8)	2445(1)	42(6)

En la *Tabla V.12* se resumen todos los datos de los refinamientos *Rietveld* de los materiales oxidados. Se puede observar que, a mayor tiempo y potencial de oxidación, menor volumen de celda. Esta tendencia concuerda con lo estudiado en el caso del YBCO [46] y es debida al aumento del potencial iónico de los cationes Cu y Mo, que compensa el incremento de volumen debido a la inserción de oxígeno. También se incluyen los parámetros de la distancia entre los cobres situados en los planos superconductores (Cu2-Cu2) así como el ángulo de pandeo (O2-Cu2-O2) para todas las muestras oxidadas. De igual modo, se produce un aumento de la distancia Cu2-Cu2 y un plegamiento del ángulo de pandeo con el aumento del grado de oxidación. En cursiva aparecen los datos obtenidos por difracción de neutrones, que son más precisos en el cálculo del ángulo de pandeo, ya que permiten calcular la posición exacta de los aniones oxígeno.

Tabla V.12. Sumario de los datos obtenidos de los refinamientos de los datos de difracción de Rayos X y neutrones (en cursiva) de las muestras de Mo_{0.3-1212} oxidadas en distintas condiciones.

Condiciones de oxidación	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d Cu2-Cu2 (Å)	Ángulo pandeo (°)
600 mV 7 d	3.8092(2)	11.5418(9)	167.472(2)	3.296(5)	167.41(1)
600 mV 15 d	3.8080(2)	11.5478(9)	167.456(2)	3.297(4)	167.13(1)
600 mV 30 d	3.8069(1)	11.5407(6)	167.256(1)	3.303(4)	166.98(2)
700 mV 7 d	3.8084(2)	11.5446(8)	167.443(4)	3.309(4)	167.10 (2)
700 mV 15 d	3.8060(2)	11.5397(7)	167.098(1)	3.343(3)	166.73(3)
700 mV 30 d	3.8054(2)	11.5091(7)	167.160(1)	3.363(7)	166.23 (4)
	<i>3.8008(2)</i>	<i>11.5063(8)</i>	<i>166.221(2)</i>	<i>3.3598(3)</i>	<i>166.227(1)</i>

Una vez caracterizadas estructuralmente las muestras oxidadas, se presentan los resultados de las medidas de XPS. Únicamente se han medido las fases oxidadas a 700 mV por ser el potencial que ha conducido a las muestras más oxidadas.

A continuación, se muestran los ajustes de los espectros XPS del Cu 2p_{3/2}, del Mo 3d y del O 1s.

Tal y como se puede apreciar en las *Figuras V.21 y 22*, en la muestra oxidada a 700 mV durante 7 días coexisten Mo⁵⁺, Mo⁶⁺, Cu¹⁺, Cu²⁺ y Cu³⁺. El balance de cargas de los dos metales es lo que conduce a la oxidación global del material. En este caso, con respecto a la muestra de partida, el molibdeno ha aumentado su estado de oxidación medio mientras que el del cobre ha disminuido (con la notable aparición de Cu¹⁺ que no estaba presente antes de la oxidación). En la *Tabla V.13* se muestran los parámetros del ajuste. En cuanto al espectro del O 1s (ver *Figura V.23*), aparecen tres especies de oxígeno al igual que ocurría en el caso del La₂CuO₄. La especie OH⁻ atribuible al electrolito, la especie O₂²⁻ producida por el mecanismo de oxidación y la especie O²⁻ de la subred aniónica.

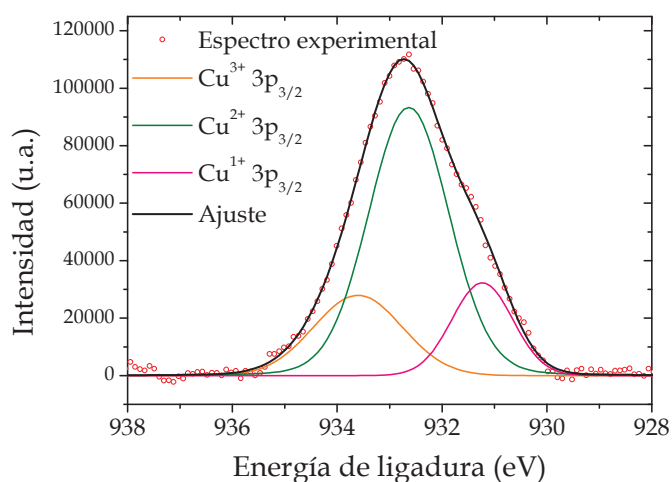


Figura V.21. Ajuste del espectro de XPS del Cu 2p_{3/2} de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 oxidada a 700 mV 7 días.

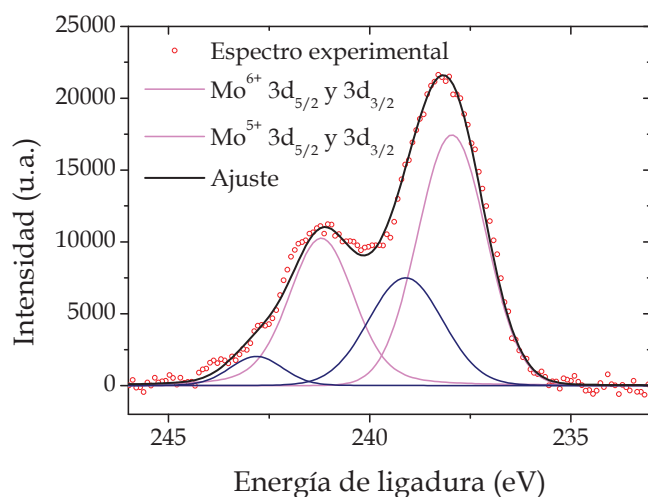


Figura V.22. Ajuste del espectro de XPS del Mo 3d_{5/2} y 3d_{3/2} de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 oxidada a 700 mV 7 días.

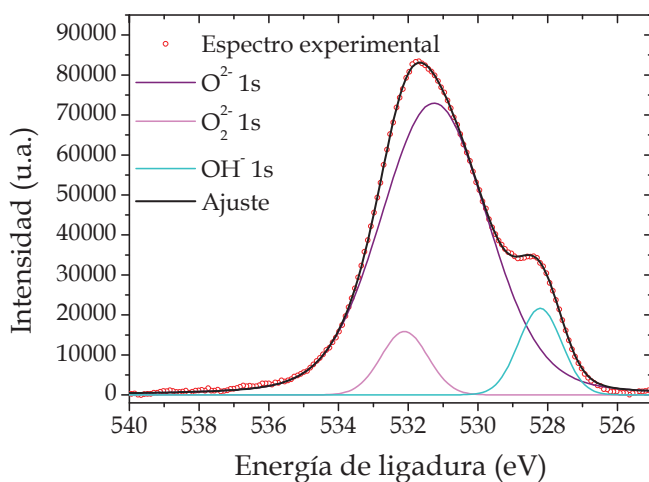


Figura V.23. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 oxidada a 700 mV durante 7 días.

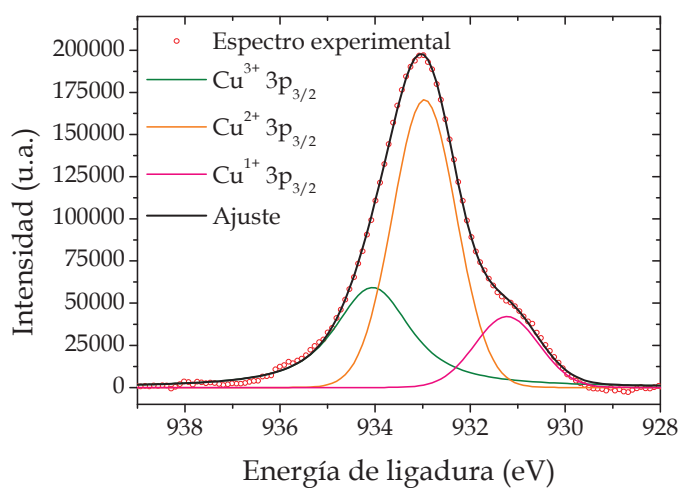


Figura V.24. Ajuste del espectro de XPS del Cu 2p_{3/2} de la muestra de Mo_{0.3}-1212 oxidada a 0.7 V 15 días.

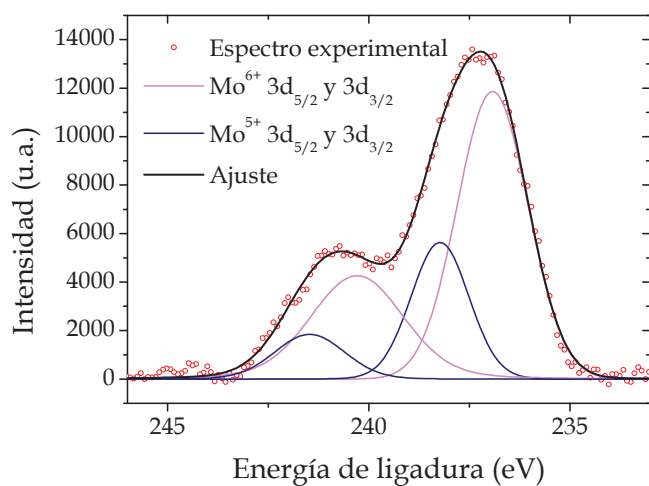


Figura V.25. Ajuste del espectro de XPS del Mo 3d_{5/2} y 3d_{3/2} de la muestra de Mo_{0.3}-1212 oxidada a 700 mV 15 días.

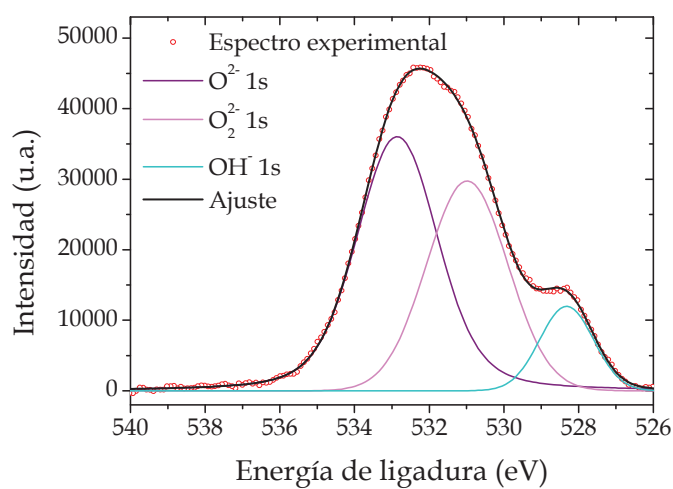


Figura V.26. Ajuste del espectro de XPS O 1s de la muestra de Mo_{0.3}-1212 oxidada a 700 mV 15 días.

En las Figuras V.24, 25 y 26 se muestran los ajustes de los espectros XPS de la muestra oxidada a 700 mV durante 15 días. Al igual que en el caso anterior, ocurre la oxidación del molibdeno a costa de la reducción del cobre y así se alcanza el estado superconductor. En este caso aumenta aún más la cantidad de Mo^{6+} , conduciendo a un mayor contenido de oxígeno (ver Tabla V.13). De nuevo se encuentran las especies óxido, hidróxido y peróxido.

Por último, en las tres figuras siguientes, aparecen los ajustes de los espectros XPS de la muestra más oxidada (30 días de tratamiento electroquímico). En este caso, la cantidad por fórmula unidad de Mo^{6+} supera a la de Mo^{5+} , conduciendo así al mayor contenido de oxígeno obtenido en este sistema. Como ya se ha visto en la muestra oxidada durante 15 días, esta oxidación del molibdeno va acompañada de la reducción del cobre, y el balance entre ambos varía claramente con el tiempo de oxidación a un mismo voltaje. En la Tabla V.13 se muestra un resumen del ajuste de los datos de XPS de las tres muestras.

En lo referente al análisis cualitativo del espectro del oxígeno 1s, de nuevo se encuentran las tres especies de oxígeno mencionadas anteriormente (ver Figura V.26).

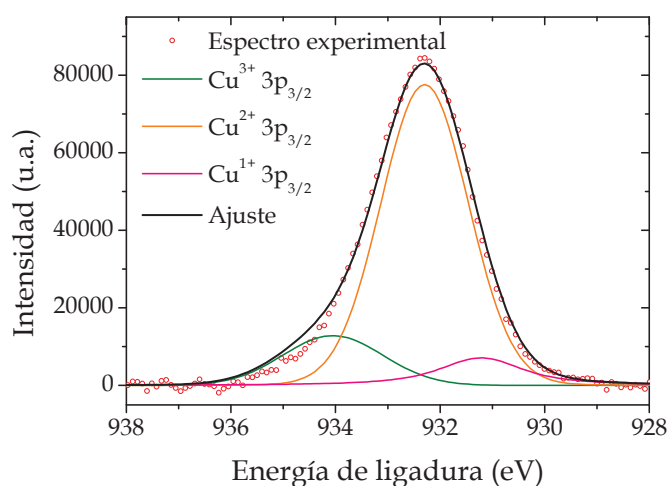


Figura V.27. Ajuste del espectro de XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada a 700 mV 30 días.

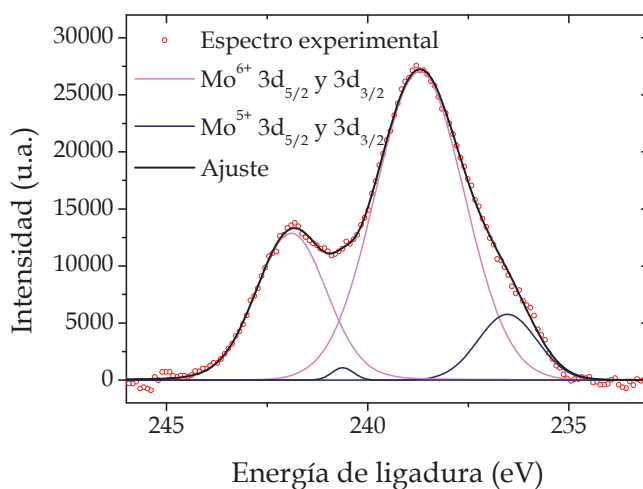


Figura V.28. Ajuste del espectro de XPS del $\text{Mo } 3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada a 700 mV 30 días.

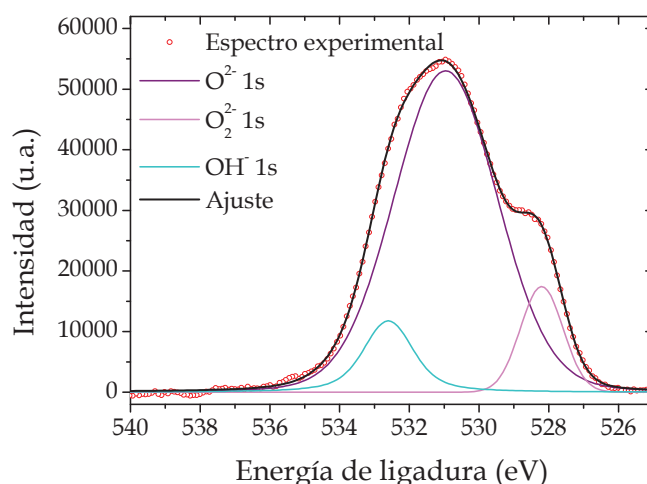


Figura V.29. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de $\text{Mo}_{0.3-1212}$ oxidada a 700 mV 30 días.

En la siguiente tabla, tal y como se ha indicado anteriormente, se resumen los parámetros de los ajustes de los espectros de XPS de los dos metales cuantificados. Se ha calculado también el contenido en oxígeno de cada muestra, pudiéndose observar que, a mayor estado de oxidación medio del molibdeno, acompañado de la reducción parcial del cobre, mayor cantidad de oxígeno se inserta en la estructura.

Este balance *redox* resulta excepcional y muy interesante, pues, de forma general, en el *Ybaco*, un mayor estado de oxidación medio del cobre, conduce a una mayor oxidación y, por consiguiente, a una T_c más alta. En el material estudiado, es la oxidación del molibdeno, en presencia de Cu^{3+} , la que provoca el aumento de la cantidad de oxígeno insertada.

El último aspecto que se caracterizó de las muestras oxidadas son sus comportamientos eléctrico y magnético. Cabe mencionar, que la transición superconductora solo se hace visible a través de las medidas de resistencia eléctrica, mientras que las de susceptibilidad son idénticas a la muestra de partida. Este aspecto se discutirá en el epígrafe destinado a la discusión de los resultados. Por este motivo solo se representa la medida magnética de la muestra más oxidada, la tratada a 700 mV durante 30 días.

En la Figura V.30 se agrupan todas las medidas de resistencia eléctrica frente a la temperatura de las muestras oxidadas. Es necesario subrayar el comportamiento resistivo fuera del régimen superconductor (a altas temperaturas). Se puede observar cómo con el aumento del tiempo de oxidación para un mismo potencial, la pendiente de la curva a altas temperaturas disminuye, pasando de una forma de "S" a una "recta". Esto se puede observar tanto para las muestras oxidadas a 600 mV como las oxidadas a 700 mV. Tal y como indican Takagi y colaboradores [179], la aproximación a una recta en la región no superconductora indica un mayor acercamiento a la región de dopado óptimo. Así, se puede observar como la muestra cuya curva de R frente a T presenta la región recta de menor pendiente es la oxidada a 700 mV durante 30 días, siendo, por tanto, la que más cerca está del grado de dopado óptimo. Cabe destacar también cómo las fases oxidadas a mayor potencial presentan una pendiente menor que las oxidadas a menor voltaje.

Tabla V.13. Sumario de los datos de los ajustes de los espectros de XPS de las muestras oxidadas a 0.7 V durante 7, 15 y 30 días.

	Ox. 0.7 V 7 días	Ox. 0.7 V 15 días	Ox. 0.7 V 30 días
Posición $\text{Mo}^{5+} 3d_{5/2}$ (eV)	237.1 ± 0.1	236.9 ± 0.1	236.5 ± 0.1
Área $\text{Mo}^{5+} 3d_{5/2}$ ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	37106.21 ± 0.01	26084.15 ± 0.01	10597.008 ± 0.003
Posición $\text{Mo}^{5+} 3d_{3/2}$ (eV)	241.0 ± 0.1	240.3 ± 0.1	240.6 ± 0.1
Área $\text{Mo}^{5+} 3d_{3/2}$ ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	23162.50 ± 0.01	13191.42 ± 0.01	722.310 ± 0.003
Mo^{5+} por fórmula	0.23 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.013 ± 0.003
Posición $\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$ (eV)	238.4 ± 0.1	238.2 ± 0.1	238.7 ± 0.1
Área $\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$ ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	17567.01 ± 0.01	10220.31 ± 0.01	74808.200 ± 0.003
Posición $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$ (eV)	241.8 ± 0.1	241.5 ± 0.1	241.9 ± 0.1
Área $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$ ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	3448.18 ± 0.01	4101.91 ± 0.01	29392.161 ± 0.003
Mo^{6+} por fórmula	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.287 ± 0.003
Posición $\text{Cu}^{1+} 2p_{3/2}$ (eV)	931.2 ± 0.1	931.2 ± 0.1	931.3 ± 0.1
Área $\text{Cu}^{1+} 2p_{3/2}$ ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	47010.101 ± 0.002	71280.812 ± 0.001	19753.152 ± 0.002
Cu^{1+} por fórmula	0.413 ± 0.002	0.369 ± 0.001	0.774 ± 0.002
Posición $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ (eV)	932.6 ± 0.1	932.8 ± 0.1	932.3 ± 0.1
Área $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	185211.008 ± 0.002	285537.014 ± 0.001	164373.019 ± 0.002
Cu^{2+} por fórmula	1.716 ± 0.002	1.479 ± 0.001	1.598 ± 0.002
Posición $\text{Cu}^{3+} 2p_{3/2}$ (eV)	933.8 ± 0.1	934.1 ± 0.1	934.1 ± 0.1
Área $\text{Cu}^{3+} 2p_{3/2}$ ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	59128.311 ± 0.002	164573.006 ± 0.001	30934.1 ± 0.002
Cu^{3+} por fórmula	0.571 ± 0.002	0.852 ± 0.001	0.328 ± 0.002
Contenido en oxígeno	7.09 ± 0.01	7.232 ± 0.005	7.337 ± 0.002

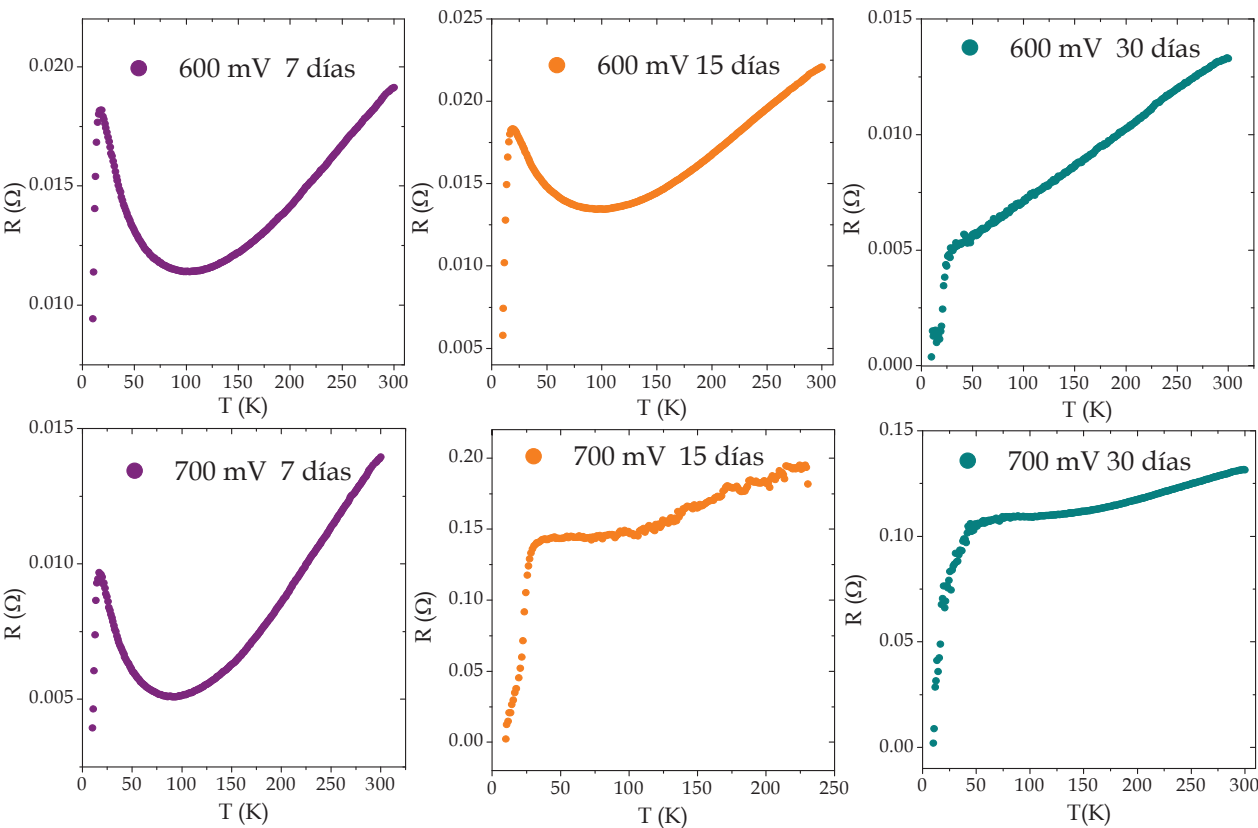


Figura V.30. Medidas de resistencia eléctrica frente a la temperatura para las muestras oxidadas a distintos potenciales y tiempos.

En la siguiente tabla se muestra la temperatura crítica encontrada a través de los datos de resistencia eléctrica para cada una de las muestras oxidadas:

Tabla V.14. Temperaturas críticas para cada una de las muestras oxidadas.

	7 días	15 días	30 días
0.6 V	15 K	18 K	28 K
0.7 V	17 K	30 K	43 K

Se puede observar cómo, para un mayor potencial y un mayor tiempo de oxidación se obtiene una mayor temperatura de caída de la resistencia eléctrica del material. También se observa en las gráficas de resistencia frente a temperatura (ver Figura V.30) cómo el valor de la resistencia no alcanza un valor nulo dentro de los límites de temperatura utilizados (4 K). No obstante, en todos los casos, la tendencia en la caída de la resistencia es clara.

En la siguiente figura se representa la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para la muestra oxidada a 0.7 V durante 30 días. Puede observarse que la curva magnética responde a un comportamiento tipo vidrio de espín, al igual que la fase de partida.

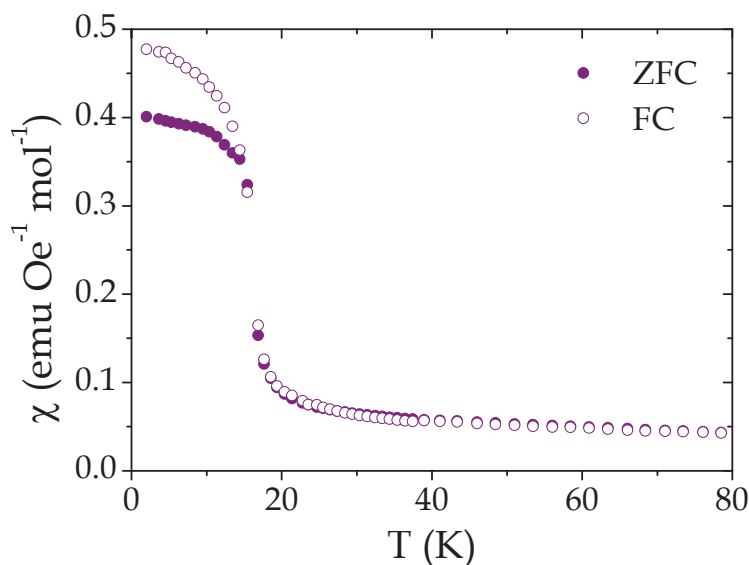


Figura V.31. Medida de la susceptibilidad magnética FC y ZFC de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 oxidada a 700 mV durante 30 días.

V.6. Reducción electroquímica

Al igual que en los cupratos anteriormente presentados, la reducción electroquímica aporta una valiosa información acerca de la reversibilidad del proceso y confirma la asignación de los picos de la CV y del XPS, demostrando que la superconductividad está asociada a un determinado proceso *redox*.

En el caso del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$, se ha demostrado en el epígrafe anterior que la superconductividad se debe a la oxidación del molibdeno. Para confirmar esta afirmación y estudiar la reversibilidad del proceso electroquímico, se llevó a cabo la reducción del material a un potencial inferior del de oxidación del Mo^{5+} a Mo^{6+} (600 mV). Para ello, se tomó una muestra previamente oxidada durante 30 días a 700 mV y se sometió a un tratamiento de un mes a 400 mV. La pastilla obtenida se lavó debidamente en agua y en etanol y se secó durante 12 h a vacío. A continuación, se muestran los resultados de la caracterización estructural, electrónica de sus propiedades eléctricas.

A través del refinamiento *Rietveld* de los datos de difracción de Rayos X del material reducido, se puede comprobar que los parámetros estructurales son muy similares a los de la fase sin oxidar. En la Figura V.32 se muestra la gráfica del refinamiento y en la Tabla V.15 el resumen de los datos estructurales y del ajuste obtenidos del tratamiento del difractograma.

Los últimos parámetros estructurales que se han medido son la distancia Cu2-Cu2 y el ángulo de pandeo. Los valores obtenidos han sido 3.318(3) Å y 167.01(2) ° respectivamente, valores, asimismo, muy similares a los de la muestra sin oxidar.

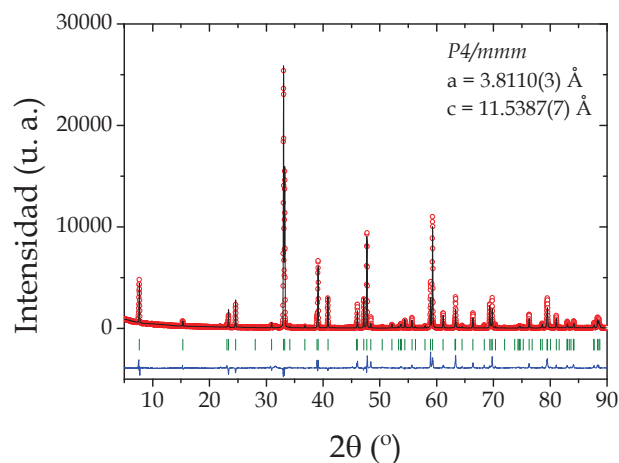


Figura V.32. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de Rayos X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 30 días y reducido posteriormente a 400 mV durante 30 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla V.15. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de Rayos X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 30 días y reducido posteriormente a 400 mV durante 30 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y P4/ <i>mmm</i>									
a = 3.8110(3) Å		b = 3.8110(3) Å		c = 11.5387(7) Å		V = 167.8070(3) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Mo	1a	0	0	0	0.0908(1)	1.871(1)			
Cu1	1a	0	0	0	0.1592(1)	1.871(1)			
Sr	2h	1/2	1/2	0.19002(3)	0.4986(3)	1.225(3)			
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.2489(3)	0.744(4)			
Cu2	2g	0	0	0.35315(2)	0.5014(1)	1.018(2)			
O1	2g	0	0	0.16	0.5	0.5			
O2	4i	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	4n	1/2	0.19	0	0.29	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.074221		V = -0.029633		W = 0.010964		X = 0.002063		Y = 0.000089	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 3.3		R _{wp} = 3.8		R _{exp} = 2.5		R _B = 2.1		R _F = 2.0	χ ² = 2.3

A continuación, se muestran los ajustes de los datos de XPS. Se puede observar en las siguientes figuras y en la tabla donde se resumen los datos obtenidos, cómo no aparece Mo^{6+} y el contenido de oxígeno es ligeramente inferior al de la muestra sin oxidar.

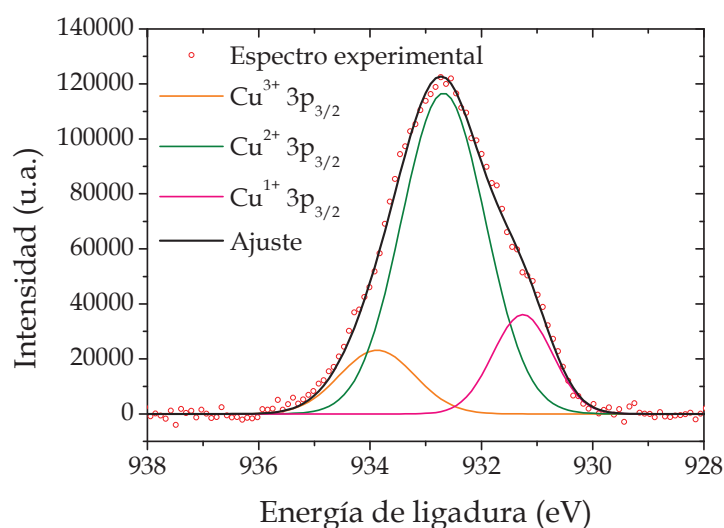


Figura V.33. Ajuste del espectro de XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada a 700 mV durante 30 días y reducida posteriormente a 400 mV durante 30 días.

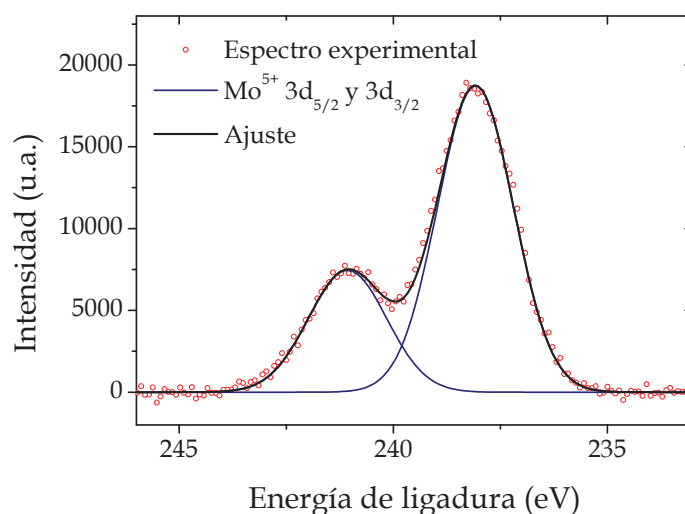


Figura V.34. Ajuste del espectro de XPS del $\text{Mo } 3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada a 700 mV durante 30 días y reducida posteriormente a 400 mV durante 30 días.

En cuanto a la caracterización cuantitativa del espectro 1s del oxígeno, de nuevo aparecen tres contribuciones asignables a las especies hidróxido, óxido y peróxido. Estas especies aparecen igualmente en las fases oxidadas, pero no en el material sin oxidar, de lo que de nuevo se deduce que las especies hidróxido y peróxido se deben al proceso electroquímico.

En la *Tabla V.16* se muestran los datos obtenidos de los ajustes XPS de la muestra reducida.

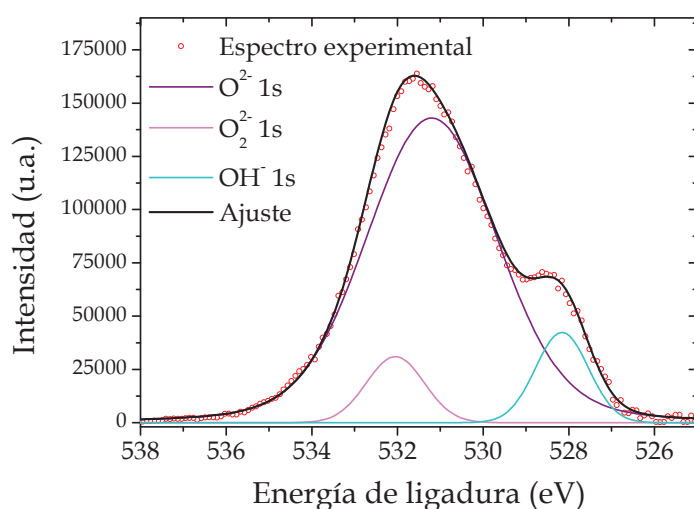


Figura V.35. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada a 700 mV durante 30 días y reducida posteriormente a 400 mV durante 30 días.

Tabla V.16. Sumario de los datos de los ajustes de los espectros de XPS de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada a 0.7 V durante 30 días y reducida posteriormente a 400 mV durante 30 días.

	$2p_{3/2} \text{ Cu}^{1+}$	$2p_{3/2} \text{ Cu}^{2+}$	$2p_{3/2} \text{ Cu}^{3+}$	$3d_{5/2} \text{ Mo}^{5+}$	$3d_{3/2} \text{ Mo}^{5+}$
Energía (eV)	931.3 ± 0.1	932.7 ± 0.1	934.0 ± 0.1	237.1 ± 0.1	241.1 ± 0.1
Área ($\text{c}^{\circ}\cdot\text{eV}$)	42091.21 ± 0.01	188940 ± 0.01	33711.51 ± 0.01	44665.31 ± 0.02	17240.21 ± 0.02
Cantidad por fórmula	0.43 ± 0.01	1.93 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.30 ± 0.02	

El contenido de oxígeno calculado a partir de las cantidades por fórmula de cada catión es de 6.91 ± 0.02 . Tal y como se adelantaba anteriormente el contenido en oxígeno es inferior al de la muestra de partida.

Por último, se muestra la Figura V.36, la gráfica de la resistencia frente a la temperatura, donde se puede apreciar un comportamiento semiconductor. Se aprecia un visible daño de la superficie de la pastilla después de dos meses de tratamiento electroquímico. Por ello, los contactos eléctricos son peores y la curva presenta más ruido.

En conclusión, se puede afirmar que la reducción electroquímica en medio acuoso es satisfactoria, corroborando que en el material $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ la oxidación y la consecución del estado superconductor se debe a un autoequilibrio *redox* donde el molibdeno se oxida a costa del cobre, que se reduce.

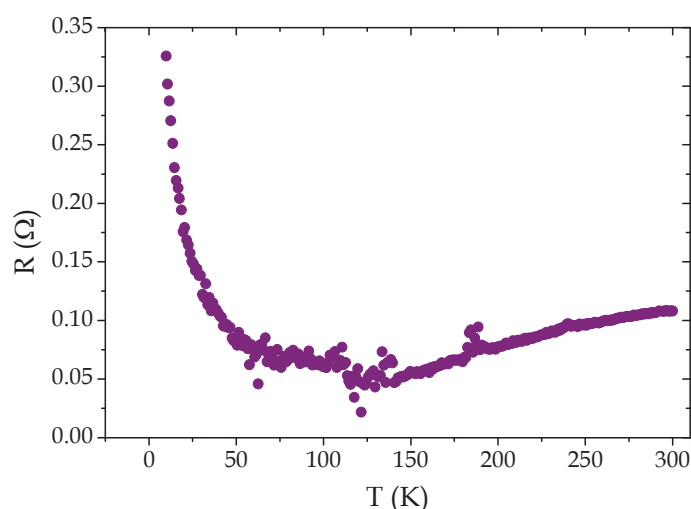


Figura V.36. Medida de resistencia eléctrica frente a la temperatura para la muestra de $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 oxidada a 700 mV durante 30 días y reducida posteriormente a 400 mV durante 30 días.

V.7. Discusión de los resultados

A la vista de los resultados experimentales obtenidos y expuestos a lo largo del apartado anterior, se va a proceder a discutir y evaluar los resultados con el fin de establecer una relación clara entre el proceso oxidativo y las consecuencias que desencadena en las estructuras y propiedades de los materiales obtenidos.

En primer lugar, cabe resaltar la obtención de una fase única durante la síntesis del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$. Se ha logrado introducir la cantidad deseada de molibdeno gracias a la utilización de molibdeno metálico como reactivo de partida. Se ha establecido una temperatura de sinterización óptima para la cual la pastilla es lo suficientemente densa para soportar el tratamiento electroquímico, presentando, a su vez, la textura porosa adecuada para que el contacto con el electrolito sea el apropiado para conseguir una caracterización y oxidación electroquímica efectivas. Este sólido obtenido es altamente estable en los dos electrolitos con los que se ha trabajado a lo largo de esta Tesis.

En lo referente a la fase de partida, ha resultado de gran relevancia e interés el estudio de la difracción de neutrones de este material. Ello resulta de gran interés por la complejidad de la estructura y por la necesidad de conocer con exactitud la estructura de la reserva de carga, así como las posiciones de los oxígenos y su proporción. El análisis del mapa de densidad de carga de Fourier revela una deslocalización de la carga en la reserva de carga y entre los dos planos superconductores. También es importante resaltar cómo los factores térmicos de los iones situados en la reserva de carga adquieren valores más elevados, conduciendo a la formación de elipsoides de gran tamaño que son sinónimo de la deslocalización de la carga en la misma (ver Figura V.6).

Las primeras pruebas de oxidación revelaron que este material no se oxida en presencia de DMSO. Este hecho se justifica por la menor anchura efectiva, en relación con el YBCO, de los túneles por los que se realiza la inserción de oxígeno en la estructura más pequeños que en el caso del YBCO, lo que impide que ocurra la oxidación vía DMSO, ya que se trata de una molécula mucho mayor que el OH^- que interviene en el mecanismo de oxidación en medio alcalino. Este mecanismo, tal y como se explicó en el Capítulo III, ocurre en la superficie de la pastilla mediante la adsorción de especies en la estructura cristalina. Es por ello por lo que el

sulfuro de dimetilo no se adsorbe de forma efectiva en la entrada de los túneles en la zona de la reserva de carga, donde la coordinación octaédrica del Mo^{6+} bloquea el paso.

De acuerdo con lo anterior, tanto la caracterización electroquímica como la oxidación y reducción del material, se llevaron a cabo en KOH 1M.

El estudio de la voltamperometría cíclica del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ es, obviamente, más complejo que en los casos de los cupratos estudiados anteriormente debido a la presencia del molibdeno. Se han encontrado 7 picos en el sentido oxidativo de la CV, identificados gracias a la comparación con patrones y con lo obtenido para el YBCO (con una estructura relativamente similar a la del molibdocuprato). El ajuste de la ciclovoltamperometría corrobora los análisis realizados a través de la comparación de datos y justifica cada uno de los picos visibles. El último de estos aparece a 550 mV (muy cerca de la barrera del electrolito) y corresponde a la oxidación del Mo^{5+} a Mo^{6+} . Este proceso oxidativo resulta de vital importancia, tal y como se explicará más adelante.

La oxidación electroquímica del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ se ha logrado en medio básico para potenciales de 600 y 700 mV. Este hecho resulta novedoso con respecto a los otros dos cupratos estudiados, pues en aquellos, el pico de la CV responsable de la oxidación es el que conduce a la formación de Cu^{3+} . Sin embargo, en este caso, según el análisis de la CV, la oxidación del Cu^{2+} a Cu^{3+} ocurre a 44 mV, por lo que cabría esperar que cualquier potencial que sobrepase dicho valor conduzca a la obtención de un material superconductor. No obstante, se hicieron múltiples pruebas a potenciales comprendidos entre 100 y 600 mV y no se logró insertar oxígeno en el material en ningún caso, incluso para tiempos hasta de 3 meses. Es únicamente al oxidar el material a 600 mV cuando se logra obtener una fase superconductora, mejorando los resultados si se aplica un potencial de 700 mV. Los tiempos de oxidación son excepcionalmente largos, lo que concuerda con la evidencia de la mayor complejidad de la estructura para ser oxidada. El potencial de oxidación efectivo, supera al pico de oxidación correspondiente a la formación de Mo^{6+} . Este dato resulta de gran importancia puesto que se traduce en que el único modo de oxidar electroquímicamente este material requiere de la formación de Mo^{6+} . Comparando los resultados para la oxidación a 600 y 700 mV durante 7, 15 y 30 días, el material más oxidado es el obtenido tras 30 días de cronoamperometría a 700 mV.

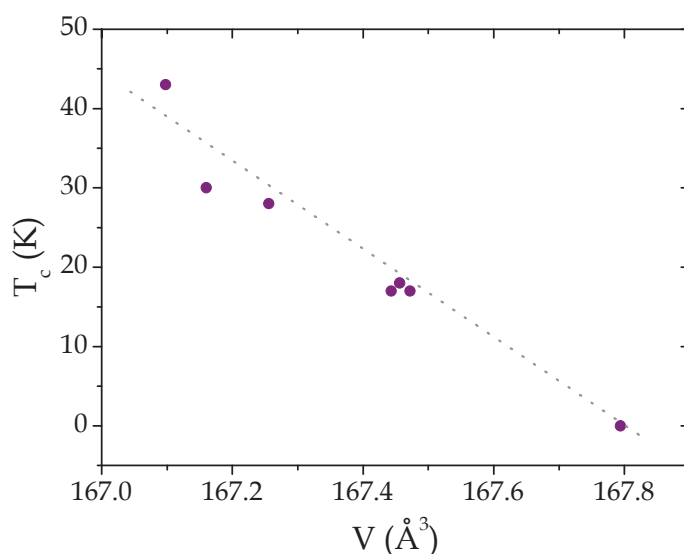


Figura V.37. Representación de los valores de T_c obtenidos a través de las medidas de resistencia eléctrica en función del volumen de la celda unidad.

En la *Figura IV.37* se muestra una gráfica donde se representa la T_c para cada material oxidado en función del volumen de la celda unidad. La tendencia es clara: a menor volumen de celda, mayor T_c . Para las fases oxidadas 7 días a 600 y 700 mV y la oxidada 15 días a 600 mV, los valores del volumen y la T_c son muy similares, por lo que se concluye que dichos tratamientos conducen a una situación muy similar.

En las siguientes gráficas se representa la T_c en función de la distancia Cu2-Cu2 y el ángulo de pandeo.

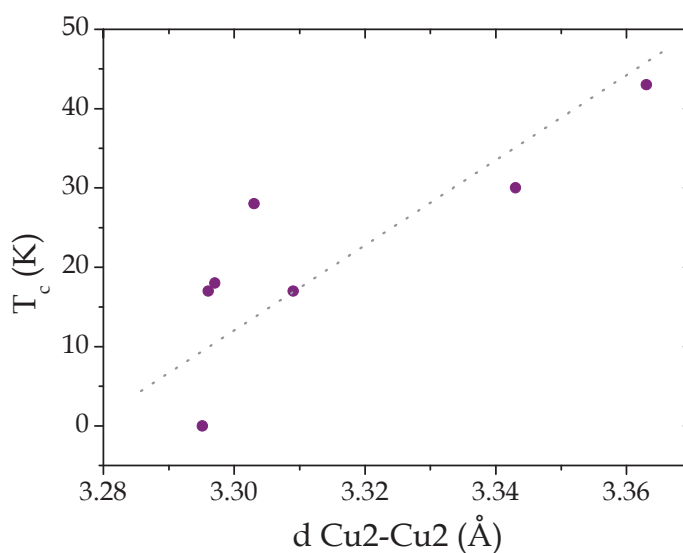


Figura V.38. Representación de la T_c en función de la distancia Cu2-Cu2.

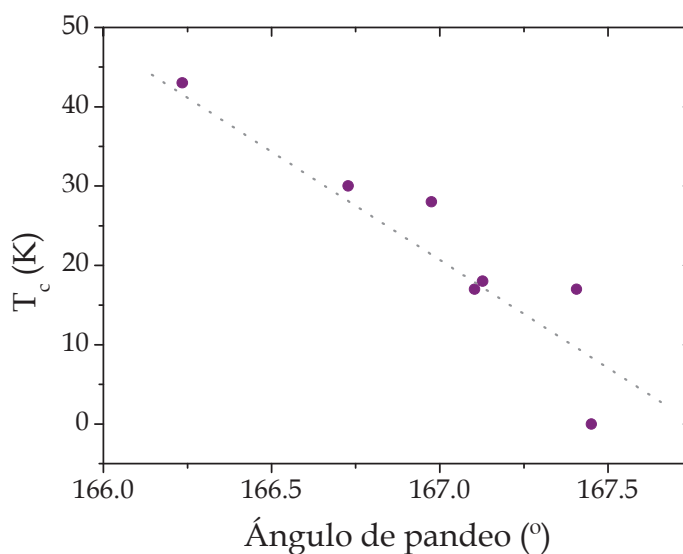


Figura V.39. Representación de la T_c en función del ángulo de pandeo.

La tendencia de variación de los parámetros estructurales representados en las Figuras V.38 y 39 es claro: a mayor distancia Cu2-Cu2 y mayor pliegue del ángulo de pandeo (menor valor del ángulo en grados), mayor T_c . Esta tendencia sigue lo descrito para los cupratos superconductores en la bibliografía [53], [163], [164].

Para conocer qué ocurre con el catión cobre al oxidar el molibdeno, es necesario acudir al estudio de los espectros XPS. En la muestra de partida, se encuentra en el ajuste del espectro $2p_{3/2}$ del Cu, las especies Cu^{2+} y Cu^{3+} , esta última en muy pequeña proporción ($Cu_{2.65}^{2+}$, $Cu_{0.05}^{3+}$). Por otro lado, para el molibdeno, se ajusta el espectro $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ a las especies Mo^{5+} y Mo^{6+} (con una pequeña cantidad de la última: $Mo_{0.24}^{5+}$, $Mo_{0.06}^{6+}$). Al oxidar el material, aparece inequívocamente la especie Cu^{1+} en una proporción similar para las tres muestras estudiadas, aumenta la cantidad de Cu^{3+} con respecto al material de partida y aumenta la cantidad de Mo^{6+} . Haciendo el balance global de cargas se encuentra que el molibdeno se oxida a costa de la reducción del cobre. A mayor oxidación de la fase, menor cantidad de Cu^{3+} se encuentra (para un valor de Cu^{1+} similar y un aumento del de Cu^{2+}) y mayor de Mo^{6+} [62].

Gracias a los espectros XPS y a los resultados de los refinamientos de los difractogramas de neutrones, se han podido obtener los valores del contenido en oxígeno. En la Figura V.40 se muestra la variación de la T_c en función del contenido de oxígeno obtenido de los datos de XPS.

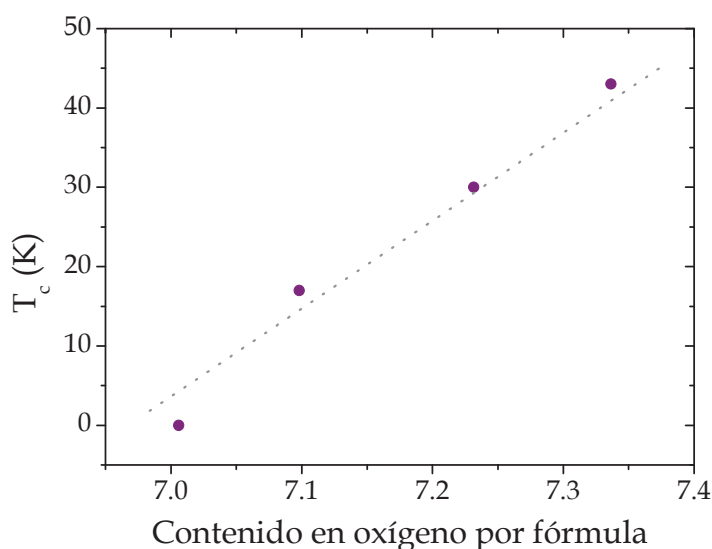


Figura V.40. Representación del contenido de la T_c en función del contenido en oxígeno.

Es importante mencionar que el contenido en oxígeno calculado a partir del refinamiento *Rietveld* de difracción de neutrones y el obtenido de XPS no son coincidentes (en la única muestra oxidada medida por neutrones: 700 mV, 30 días de tratamiento). Este hecho recalca de nuevo el carácter superficial de la oxidación electroquímica ya que una técnica superficial como el XPS detecta un mayor grado de oxidación en la superficie (5 nm de espesor como máximo) y una técnica *bulk* como los neutrones permite calcular un valor de oxidación promedio inferior.

La tendencia de la figura anterior es de nuevo muy clara: a mayor contenido en oxígeno, mayor T_c . Las muestras estudiadas mediante XPS fueron las oxidadas a 700 mV durante

diferentes tiempos. De modo que también se puede afirmar que, a mayor tiempo de oxidación para un mismo potencial, mayor contenido en oxígeno y mayor T_c .

Este mismo material alcanza su valor máximo de contenido de oxígeno encontrado hasta el momento en aproximadamente 7.8 y una T_c de 87 K aplicando técnicas de oxidación a alta presión y temperatura (80 kbar y 1323 K) con ayuda de un agente oxidante [164]. Con el fin de realizar una comparación, se realizó un experimento de oxidación utilizando esta vía oxidativa, cuyo resultado se representa en la *Figura V.41*. Con el método de oxidación electroquímico se ha logrado obtener un contenido de oxígeno máximo de 7.34 y una T_c de 43 K a través de unas condiciones mucho más suaves y una utilización menor de recursos y energía.

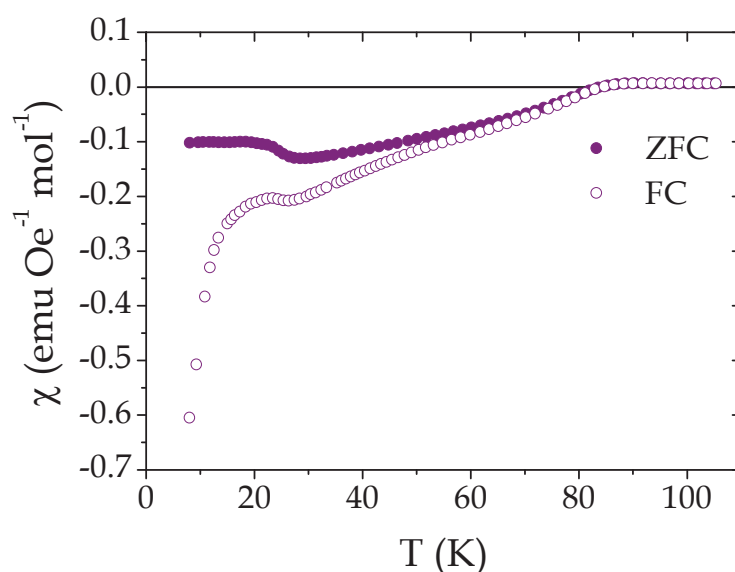


Figura V.41. Medida de la susceptibilidad magnética FC y ZFC de la muestra de $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidada mediante alta presión y temperatura a 80 kbar y 1323 K.

Los espectros XPS del oxígeno, muestran la presencia de tres especies de oxígeno para las muestras oxidadas: O^{2-} , OH^- y O_2^{2-} . Por su parte, el material sin oxidar únicamente presenta un pico asociado al anión óxido. La presencia del anión peróxido corrobora el mecanismo de oxidación electroquímica propuesto por el grupo de Wattiaux y expuesto en el *Capítulo III* de esta Tesis.

Es importante resaltar que son únicamente las medidas de resistencia eléctrica las que conducen a la observación del comportamiento superconductor de la muestra. El comportamiento magnético de las muestras oxidadas es muy similar al del material de partida. Este hecho se debe, de nuevo, al carácter superficial de la oxidación electroquímica, aún más notable en el caso del molibdocuprato. Esto pone de manifiesto lo mencionado anteriormente: por la complejidad estructural de este material, resulta más difícil oxidarlo. Así, la oxidación electroquímica incluso para largos tiempos, consigue únicamente oxidar la superficie del grano.

Por último, cabe mencionar la eficacia del proceso de reducción, haciendo evidente que el proceso electroquímico es reversible. La reducción también confirma lo visto a través de XPS, pues al reducir por debajo del potencial de formación de Mo^{6+} es cuando desaparece la superconductividad.

A continuación, para finalizar este capítulo, se resaltan los aspectos más relevantes con respecto a los resultados obtenidos.

Tras haber estudiado en profundidad la oxidación electroquímica de dos cupratos superconductores bien conocidos como son el La_2CuO_4 y el YBCO, este por vez primera, se presenta el estudio de un material más complejo a nivel estructural y electrónico como es el $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$.

En esta parte de la Tesis ha resultado de vital importancia el análisis de la ciclovoltamperometría del material, que ha revelado la intercalación de picos de oxidación de cobre y de molibdeno. Su asignación gracias a la utilización de patrones ha permitido ajustar el potencial de oxidación y de reducción y seleccionar el metal que se desea oxidar (en este caso el molibdeno).

Las muestras obtenidas se han caracterizado de forma satisfactoria, conociendo su estructura y sus propiedades. Los aspectos más destacables de enumeran a continuación:

- ♦ La oxidación electroquímica del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ en KOH 1M es efectiva. Es posible alcanzar una mayor inserción de oxígeno a través de otras técnicas como la oxidación a alta presión, pero requieren equipos de mayor complejidad y un mayor gasto de energía.
- ♦ Las condiciones de oxidación que han procurado los mejores resultados han sido un potencial de 700 mV y un tiempo de 30 días. De este modo se ha logrado obtener un material con un contenido de oxígeno de 7.34 y una T_c de 43 K.
- ♦ La difracción de neutrones ha resultado una técnica indispensable para el estudio de este material por permitir localizar el oxígeno insertado y lograr obtener la estructura del material oxidado con gran precisión. En este aspecto, el cálculo del mapa de densidades de carga de Fourier ha permitido conocer el desorden electrónico en la reserva de carga.
- ♦ Los parámetros estructurales evolucionan en la línea esperada con respecto al grado de oxidación y a la T_c .
- ♦ El estudio, a través de XPS, de los estados de oxidación del Cu y del Mo revela un hecho anómalo y muy interesante: la oxidación del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ ocurre gracias al aumento del estado de oxidación del molibdeno a costa de la reducción del cobre. Este equilibrio *redox* es único en la familia de cupratos superconductores.
- ♦ La reducción de esta fase permite estudiar la reversibilidad del método electroquímico de oxidación y confirmar que, si la cantidad de Mo^{6+} disminuye, la fase deja de ser superconductora.

Capítulo VI. Conclusiones

En el presente capítulo se presentan las conclusiones más relevantes de esta Tesis ordenadas siguiendo el mismo esquema que en la presentación de los resultados. De este modo se comienza con la oxidación electroquímica del La_2CuO_4 , siguiendo con la del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ y terminando con la del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$.

De forma preliminar, cabe destacar la versatilidad de las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo. A pesar de que no es habitual el uso de este tipo de procesos en Química del Estado Sólido, ha quedado constancia de la importancia de la información que aportan. Por un lado, la ciclovoltametría permite conocer los procesos *redox* que tienen lugar en el material al oxidarlo o reducirlo. Esta caracterización es de vital importancia a la hora de aplicar posteriormente otros procesos electroquímicos. Por otro lado, la cronoamperometría en un electrolito generador/captador de oxígeno permite insertar/desinsertar oxígeno del material objeto de estudio. Esta oxidación/reducción ocurre de forma controlada seleccionando el potencial adecuado al que se oxida o se reduce la especie metálica deseada, provocando así la variación estequiométrica de la subred aniónica. El montaje de todo el dispositivo electroquímico ha sido uno de los aspectos más relevantes y satisfactorios de esta Tesis.

Es importante señalar también que, una vez dominada la técnica de oxidación y de reducción, hay mucho trabajo por realizar tanto en superconductores como en otro tipo de materiales donde la inserción/desinserción aniónica tenga repercusión en su estructura y, por consiguiente, en sus propiedades. Es por ello que este trabajo supone un importante punto de partida para la continuación de esta línea de investigación en el grupo.

VI.1. Modificación electroquímica del La_2CuO_4 : aspectos a destacar

- ♦ A pesar de que la oxidación de este cuprato por vía electroquímica ya había sido estudiada en la década de los 90, para este trabajo ha supuesto un punto de partida importante para configurar el montaje electroquímico y arrojar luz sobre algunos aspectos que quedaron en el aire en los trabajos publicados.
- ♦ Tras el estudio sistemático de las condiciones de oxidación, se ha logrado obtener el material con la composición óptima: $\text{La}_2\text{Cu}_{0.838}^{2+}\text{Cu}_{0.163}^{3+}\text{O}_{4.081}$. Su T_c es de 44 K, similar a la obtenida por otros grupos, y su %SC del 87.2%. La estructura de la fase oxidada responde al grupo espacial *Fmmm* con parámetros de celda $a=5.3581(3)$ Å, $b=5.4012(3)$ Å, $c=13.1571(8)$ Å y $V=380.12(5)$ Å³.
- ♦ En los trabajos previos acerca de la oxidación electroquímica de este mismo material, quedó por resolver la cuestión sobre el mecanismo de oxidación y las especies de oxígeno que intervienen. Grenier y colaboradores [74] propusieron un mecanismo que se ha descrito en el *Capítulo III* de esta Tesis (*ecuaciones III.3 a III.6*). En este, la especie generadora de oxígeno es el OH^- del electrolito (KOH) que se adsorbe en la superficie de la pastilla del material y, a través de una serie de mecanismos *redox*, se convierte en la especie O^- (equivalente electrónicamente al anión peróxido O_2^{2-}). Esta es la que se incorpora en la estructura, oxidando al Cu y formando finalmente el anión óxido, O^{2-} . Uno de los objetivos en el estudio del La_2CuO_4 en esta Tesis era confirmar dicho mecanismo. Gracias al estudio mediante XPS de la superficie del material y de los iones que la componen, se ha podido corroborar el mecanismo de oxidación por la aparición en el espectro del O 1s de una banda correspondiente al anión peróxido. Un hecho relevante

es que, en el material reducido, este pico desaparece, por lo que está únicamente ligado al proceso de oxidación.

- ♦ Resulta interesante la evolución de las curvas de resistencia eléctrica con el grado de dopado. A medida que las muestras se acercan al grado de oxidación óptimo las curvas de resistencia muestran un comportamiento más lineal y con mejor pendiente en la región normal (por encima de la T_c). Asimismo, el valor de la resistencia (considerando las muestras semejantes desde el punto de vista geométrico y morfológico) va disminuyendo con el acercamiento al dopado óptimo.
- ♦ La reducción del material tras haber sido oxidado, es un aspecto novedoso en el estudio electroquímico del La_2CuO_4 . Ha sido posible seleccionar diferentes potenciales de reducción siguiendo los picos estudiados por ciclovoltamperometría. Así, se ha podido comprobar, por un lado, la correcta asignación de los picos de la CV, y por otro, el carácter reversible del proceso electroquímico.
- ♦ Finalmente, cabe señalar que, para este material, la oxidación electroquímica es altamente efectiva y permite obtener el material superconductor en un menor tiempo y consumo de energía que por las vías convencionales. El carácter de la oxidación parece ser *bulk* en este caso, pues la fracción superconductora es alta y existe coherencia entre los valores de T_c hallados a través de las medidas de resistencia eléctrica y de susceptibilidad magnética.

VI.2. Modificación electroquímica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: aspectos a destacar

- ♦ La oxidación electroquímica del *Ybacuo* no había sido estudiada anteriormente y ha supuesto uno de los retos más motivadores de esta Tesis. La razón por la que no se ha aplicado esta técnica de oxidación en este cuprato es posiblemente su descomposición en contacto con el electrolito acuoso básico empleado en el caso del La_2CuO_4 . En este trabajo se ha utilizado dimetil sulfóxido como electrolito generador de oxígeno, medio en el cual el material es completamente estable. Esta especie orgánica genera oxígeno al reducirse al sulfuro de dimetilo. El oxígeno generado sobre la pastilla del *Ybacuo* en forma de anión óxido se inserta en la estructura, consiguiendo oxidar el material. En este caso no aparece ninguna especie de oxígeno distinta del O^{2-} en los espectros XPS del O 1s, por lo que el mecanismo debe ser distinto del caso del La_2CuO_4 .
- ♦ Las mejores condiciones de oxidación han conducido a la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.142}^{2+}\text{Cu}_{0.858}^{3+}\text{O}_{6.931}$. Su T_c medida a través de resistencia eléctrica es de 90 K, presentando una caída de resistencia anterior a 66 K. La T_c calculada mediante medidas de susceptibilidad magnética es de 57 K, con una %SC del 58.1%. Esta diferencia entre los datos indica claramente la presencia de dos fases: una de mayor T_c que corresponde a la superficie de los granos y detectable únicamente mediante medidas de transporte, y otra *bulk* de menor T_c . La presencia de dos fases con distinto contenido en oxígeno y la fracción superconductora relativamente baja, revelan el carácter superficial del método de oxidación. La estructura de esta fase más oxidada corresponde al grupo espacial *Pmmm* con parámetros de red $a=3.830(2)$ Å, $b=3.869(2)$ Å, $c=11.726(2)$ Å

y $V=174.045(1)\text{\AA}^3$. Mediante difracción de Rayos X no ha sido posible diferenciar las dos fases con diferente contenido en oxígeno.

- ♦ La evolución de dos parámetros estructurales muy significativos: distancia interplanar (Cu2-Cu2) y ángulo de pando (Cu2-O3-Cu2), ocurre según lo descrito en la bibliografía: al acercarse al grado de dopado óptimo, aumenta la distancia Cu2-Cu2 y se pliega el ángulo Cu2-O3-Cu2. Esta tendencia es la misma encontrada para la oxidación de cupratos superconductores mediante diversas técnicas de oxidación [52] [53].
- ♦ El estudio de los estados de oxidación del cobre en función de diversas condiciones de oxidación y, por tanto, de diferentes contenidos de oxígeno, ha resultado de gran interés. El balance entre Cu^{1+} , Cu^{2+} y Cu^{3+} determina las propiedades físico-químicas y la estructura del *Ybacuo*. Tal y como se esperaba por lo descrito en la bibliografía [46] se ha encontrado que para un contenido en oxígeno entre 6.4 y 6.6 conviven las tres especies catiónicas del cobre. Por encima de 6.6 no se halla Cu^{1+} y la T_c es superior. Por debajo de un contenido en oxígeno de 6.4 la fase no es superconductora y las especies presentes son Cu^{1+} y Cu^{2+} .
- ♦ La reducción electroquímica del *Ybacuo* ha permitido extraer oxígeno de la estructura hasta lograr las fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\approx 6}$ y estabilizar la fase de dopado intermedio $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\approx 6.5}$. Esta última fase resulta de gran interés por presentar una estructura distinta, donde el parámetro a se duplica por la inserción del oxígeno en cadenas alternas [43] [164] [165]. Es importante señalar que también en la oxidación se obtuvieron varias fases próximas a esta. Este hecho resalta la capacidad de las técnicas electroquímicas de regular el sistema para insertar/desinsertar en la estructura únicamente la cantidad de oxígeno deseada.

VI.3. Modificación electroquímica del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$: aspectos a destacar

- ♦ Derivada de la del *Ybacuo*, la estructura y composición del $\text{Mo}_{0.3}$ -1212 presentó mayor complejidad de cara a la caracterización electroquímica y a su oxidación y reducción. En este caso, la presencia de dos metales con estado de oxidación variable (Cu y Mo) ha dificultado la interpretación de la ciclovoltamperometría. Ha sido necesaria la utilización de óxidos de Cu y Mo patrón para determinar qué picos corresponden a cada proceso de oxidación de los metales. A pesar de la dificultad añadida se ha podido deconvolucionar la CV y conocer los procesos oxidativos concretos a los que pertenece cada pico.
- ♦ La oxidación electroquímica se ha logrado con éxito tras un amplio barrido de condiciones experimentales. El electrolito utilizado en este caso es KOH, puesto que el DMSO no lograba oxidar el material. La fase más satisfactoria obtenida responde a la composición $\text{Mo}_{0.013}^{5+}\text{Mo}_{0.287}^{6+}\text{Cu}_{0.774}^{1+}\text{Cu}_{1.598}^{2+}\text{Cu}_{0.328}^{3+}\text{Sr}_2\text{TmO}_{7.337}$ con una T_c de 43 K medida a través de resistencia eléctrica. La celda unidad del material responde al grupo espacial $P4/mmm$ con parámetros $a=b=3.8008(2)\text{\AA}$, $c=11.5063(2)\text{\AA}$ y $V=166.221(2)\text{\AA}^3$. La distancia entre planos superconductores y el ángulo de pando varían según lo esperado con el aumento de la oxidación.
- ♦ La oxidación en este caso ocurre a nivel de superficie de grano, de modo que no puede visualizarse la transición superconductora mediante medidas magnéticas. Las medidas de resistencia eléctrica permiten detectar la caída de la

resistencia por tratarse de una técnica de caracterización superficial. Del mismo modo, en XPS también se aprecian variaciones en la oxidación. Por su parte, la difracción de neutrones permite calcular un contenido en oxígeno promedio, menor, por tanto, que el proporcionado por los datos de XPS. El carácter superficial de la oxidación se debe a la presencia de molibdeno en la reserva de carga. Su coordinación octaédrica dificulta la difusión por los túneles de las especies oxidantes (vía peróxido). Es por este mismo motivo por el cual el DMSO no ha logrado oxidar la muestra, ya que su tamaño es aún mayor. De este modo, se encuentran fases superconductoras en la superficie, pero no en el *bulk*.

- ♦ La difracción de neutrones ha resultado una técnica imprescindible en la caracterización de estas fases. Gracias a su elevada sensibilidad permite conocer la estructura de la fase oxidada (solo presente en la superficie de los granos). El cálculo de la posición y la ocupación del oxígeno resulta de gran interés para conocer el mecanismo de oxidación. Gracias al refinamiento de los datos de difracción de Rayos X y de neutrones, se ha podido conocer que todo el molibdeno se encuentra en la reserva de carga y que el oxígeno que se inserta en la estructura ocupa la posición de las cadenas. El cálculo de las densidades de carga combinado con el trazado de los elipsoides térmicos de cada ión de la estructura, ha permitido trazar un mapa de *Fourier* tridimensional. En él se puede ver cómo evoluciona la estructura al ser oxidada. El oxígeno de la reserva de carga está muy deslocalizado en el plano *xy* en la fase de partida; al oxidar el material, se deslocaliza aún más en torno al eje *z*. Esta región de la estructura es por tanto una zona de gran densidad electrónica deslocalizada. Por otro lado, el mapa de *Fourier* representa aquellas densidades de carga, tanto positivas como negativas, que quedan sin justificar por el modelo estructural. En la fase de partida existen unas pequeñas densidades de carga no justificadas entre los planos superconductores. Al oxidar, estas densidades no aparecen. Se trata de la variación en el estado de oxidación del Cu la que produce la variación del mapa de *Fourier*, logrando que toda la densidad de carga quede justificada al oxidar.
- ♦ El estudio de la variación de los estados de oxidación mediante XPS ha arrojado luz sobre el mecanismo de la oxidación. Se ha podido comprobar cómo al insertar oxígeno en la muestra, aumenta el estado de oxidación medio del molibdeno y disminuye el del cobre. Este hecho resulta de gran interés a la par que sorprendente, pues en el resto de superconductores estudiados hasta el momento es la oxidación del cobre la que conduce al estado superconductor. En la CV de este material, el pico de oxidación del Mo^{5+} a Mo^{6+} ocurre a un potencial mayor que la oxidación del Cu^{2+} a Cu^{3+} . Al oxidar el material por encima del pico de oxidación del Mo, se obtiene una fase superconductora. Si esta misma fase oxidada se reduce a un potencial inferior al de oxidación del Mo pero superior al de oxidación del Cu, el material deja de ser superconductor. Por tanto, no queda duda alguna de que el material alcanza el estado de resistencia cero gracias a la oxidación del molibdeno.
- ♦ Resulta de gran interés comparar las gráficas de resistencia eléctrica frente a la temperatura. Se puede observar una variación clara de la curva con el grado de dopado. Una mayor oxidación conduce a una menor pendiente de la curva en la región normal (altas temperaturas) [179]. En el caso del proceso de oxidación

estudiado, un mayor potencial o un mayor tiempo de oxidación (para un mismo potencial) repercute en la forma de la curva según la tendencia señalada.

- ♦ Finalmente, solo queda resaltar el éxito de este método de oxidación incluso para estructuras complejas como es el caso del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$. Es altamente versátil, permite trabajar en condiciones ambiente y seleccionar un potencial concreto para oxidar un metal u otro presente en el mismo material.

Bibliografía

- [1] Heike Kamerlingh Onnes, «The disappearance of the resistance of mercury», *Leiden Univ. Commun.*, vol. 122b, 1911.
- [2] «Heike Kamerlingh Onnes - Biographical». [En línea]. Disponible en: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1913/onnes-bio.html. [Accedido: 15-nov-2017].
- [3] D. van Delft & P. Kes, «The discovery of superconductivity», *Phys. Today*, vol. 63, n.º 9, pp. 38-43, sep. 2010.
- [4] K. K. Darrow, «New phenomena of superconductivity», *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 7, n.º 3, pp. 124-132, mar. 1936.
- [5] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright & L. B. Nesbitt, «Superconductivity of Isotopes of Mercury», *Phys. Rev.*, vol. 78, n.º 4, pp. 487-487, may 1950.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper & J. R. Schrieffer, «Microscopic Theory of Superconductivity», *Phys. Rev.*, vol. 106, n.º 1, pp. 162-164, abr. 1957.
- [7] J. Bardeen, L. N. Cooper & J. R. Schrieffer, «Theory of Superconductivity», *Phys. Rev.*, vol. 108, n.º 5, pp. 1175-1204, dic. 1957.
- [8] B. D. Josephson, «Possible new effects in superconductive tunnelling», *Phys. Lett.*, vol. 1, n.º 7, pp. 251-253, jul. 1962.
- [9] «Type 1 Superconductors». [En línea]. Disponible en: <http://superconductors.org/Type1.htm>. [Accedido: 19-nov-2018].
- [10] L. V. Shubnikov, V. I. Khotkevich, Y. D. Shepelev & Y. N. Ryabinin, «Magnetic properties of superconducting metals and alloys», vol. 53, p. 11.
- [11] K. Prassides & H. Kroto, «Fullerene Physics», *Phys. World*, vol. 5, n.º 4, pp. 44-49, abr. 1992.
- [12] J. W. Lynn, N. Rosov, T. E. Grigereit, H. Zhang & T. W. Clinton, «Vortex dynamics and melting in niobium», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, n.º 21, pp. 3413-3416, may 1994.
- [13] A. A. Abrikosov, «The magnetic properties of superconducting alloys», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 2, n.º 3, pp. 199-208, ene. 1957.
- [14] J. G. Bednorz & K. A. Müller, «Possible highT_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system», *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 64, n.º 2, pp. 189-193, jun. 1986.
- [15] J. Bednorz, M. Takashige & K. Muller, «Susceptibility Measurements Support High-T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System», *Europhys. Lett.*, vol. 3, n.º 3, pp. 379-385, feb. 1987.
- [16] S. Miyake & R. Ueda, «On Phase Transformation of BaTiO₃», *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 2, n.º 2, pp. 93-97, 1947.

- [17] M. K. Wu *et al.*, «Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, n.º 9, pp. 908-910, mar. 1987.
- [18] R. Cava *et al.*, «Bulk Superconductivity at 91-K in Single-Phase Oxygen-Deficient Perovskite $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, n.º 16, pp. 1676-1679, abr. 1987.
- [19] F. García-Alvarado *et al.*, «A new high temperature superconductor: $\text{Ba}_2\text{SmCu}_3\text{O}_{9-x}$ », *Solid State Commun.*, vol. 63, n.º 6, pp. 507-510, ago. 1987.
- [20] M. A. Alario-Franco *et al.*, «The rare-earth H.T.S.C. family $\text{Ba}_2(\text{RE})\text{Cu}_3\text{O}_7$; structural, electrical and magnetic studies (RE=Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm)», *Mater. Res. Bull.*, vol. 23, n.º 3, pp. 313-321, mar. 1988.
- [21] Miguel Ángel Alario-Franco & José Luis Vicent, *Superconductividad*. Madrid: Eudema Universidad, 1991.
- [22] FECYT, «Recursos Científicos». [En línea]. Disponible en: <https://www.recursoscientificos.fecyt.es/>. [Accedido: 27-nov-2018].
- [23] A. Saleem & S. T. Hussain, «Review the High Temperature Superconductor (HTSC) Cuprates-Properties and Applications», dic-2013. [En línea]. Disponible en: <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jsim/2013/00000001/00000002/art00001>. [Accedido: 27-nov-2018].
- [24] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta & K. Yamada, «Theory of superconductivity in strongly correlated electron systems», *Phys. Rep.-Rev. Sect. Phys. Lett.*, vol. 387, n.º 1-4, pp. 1-149, nov. 2003.
- [25] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo & H. R. Ott, «Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system», *Nature*, vol. 363, n.º 6424, p. 56, may 1993.
- [26] J. R. Schrieffer, Ed., *Handbook of High -Temperature Superconductivity: Theory and Experiment*. New York: Springer-Verlag, 2007.
- [27] J. Schwartz, K. M. Amm, Y. R. Sun & Ch. Wolters, «HgBaCaCuO superconductors: Processing, properties and potential», *Phys. B Condens. Matter*, vol. 216, n.º 3, pp. 261-265, ene. 1996.
- [28] A. Mourachkine, *High-Temperature Superconductivity in Cuprates: The Nonlinear Mechanism and Tunneling Measurements*. Springer Netherlands, 2002.
- [29] A. P. Drozdov *et al.*, «Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures», *Nature*, vol. 569, n.º 7757, pp. 528-531, may 2019.
- [30] N. Mott, «Metal-Insulator Transition», *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, n.º 4, pp. 677-, 1968.
- [31] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida & J. Zaanen, «From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides», *Nature*, vol. 518, n.º 7538, pp. 179-186, feb. 2015.

- [32] R. T. Scalettar, «Magnetic and pairing correlations in a three band Hubbard model», *Phys. C Supercond. Its Appl.*, vol. 162-164, pp. 313-318, dic. 1989.
- [33] P. M. Grant, «High-temperature superconductivity: The great quantum conundrum», *Nature*, vol. 476, n.º 7358, pp. 37-39, ago. 2011.
- [34] Alario-Franco, M. A., «On the holy grail of superconductors», *Nat. Comments*, vol. 43, 2015.
- [35] «Superconducting Cable Systems - Nexans». [En línea]. Disponible en: http://www.nexans.de/eservice/Germany-en/navigate_299960/Superconducting_Cable_Systems.html. [Accedido: 28-nov-2018].
- [36] «STI - Superconductor Technologies, Inc. | About Superconducting Wire». [En línea]. Disponible en: https://www.suptech.com/about_superconducting_wire_n.php. [Accedido: 28-nov-2018].
- [37] N. Amemiya & K. Akachi, «Magnetic field generated by shielding current in high T_c superconducting coils for NMR magnets», *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, n.º 9, p. 095001, 2008.
- [38] T. Schild *et al.*, «The Iseult/Inumac Whole Body 11.7 T MRI Magnet Design», *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 18, n.º 2, pp. 904-907, jun. 2008.
- [39] «How does the ESRF work?» [En línea]. Disponible en: <https://www.esrf.eu/home/education/what-is-the-esrf/how-does-the-esrf-work.html>. [Accedido: 28-nov-2018].
- [40] «Pulling together: Superconducting electromagnets | CERN». [En línea]. Disponible en: <https://home.cern/science/engineering/pulling-together-superconducting-electromagnets>. [Accedido: 28-nov-2018].
- [41] M. S. Dresselhaus & I. L. Thomas, «Alternative energy technologies», *Nature*, vol. 414, pp. 332-337, nov. 2001.
- [42] N. Savage, «The World's Most Powerful MRI Takes Shape», *IEEE Spectrum: Technology, Engineering, and Science News*, 23-oct-2013. [En línea]. Disponible en: <https://spectrum.ieee.org/biomedical/imaging/the-worlds-most-powerful-mri-takes-shape>. [Accedido: 28-nov-2018].
- [43] M. A. Rahman, M. Z. Rahaman & M. N. Samsuddoha, «A Review on Cuprate Based Superconducting Materials Including Characteristics and Applications», *Am. J. Phys. Appl.*, vol. 3, n.º 2, p. 39, mar. 2015.
- [44] «Yamanashi Prefectural Maglev Exhibition Center Official Website». [En línea]. Disponible en: <https://www.linear-museum.pref.yamanashi.jp/english/index.html>. [Accedido: 29-nov-2018].

- [45] Thyssenkrupp Elevator, «MULTI - Rope-free elevator system - thyssenkrupp Elevator». [En línea]. Disponible en: <https://multi.thyssenkrupp-elevator.com/en/>. [Accedido: 29-nov-2018].
- [46] R. J. Cava *et al.*, «Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ », *Phys. C Supercond.*, vol. 165, n.º 5-6, pp. 419-433, feb. 1990.
- [47] A. Tavana & M. Akhavan, «How T_c can go above 100 K in the YBCO family», *Eur. Phys. J. B*, vol. 73, n.º 1, pp. 79-83, ene. 2010.
- [48] R. J. Cava, «Structural Chemistry and the Local Charge Picture of Copper Oxide Superconductors», *Science*, vol. 247, n.º 4943, pp. 656-662, feb. 1990.
- [49] J. Capponi *et al.*, «Structure of the 100-K Superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ Between 5-300 K by Neutron Powder Diffraction», *Europhys. Lett.*, vol. 3, n.º 12, pp. 1301-1307, jun. 1987.
- [50] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh & Y. Xu, «Mixed valency, hole concentration, and T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ », *Phys. Rev. B*, vol. 38, n.º 13, pp. 8893-8899, nov. 1988.
- [51] P. Steiner *et al.*, «The Cu Valence in the High- T_c Superconductors and in Mono-Valent, Divalent and Trivalent Copper Oxides Determined from XPS Core Level Spectroscopy», *Z. Phys. B-Condens. Matter*, vol. 67, n.º 4, pp. 497-502, 1987.
- [52] N. Mori, Y. Takano & H. Ozaki, «XPS Study of Chemical Bonding and Valence Band Structures in High- T_c Superconductors (Y, Sc, Ba)-Cu-Oxides», *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 26, pp. 1017-1018, 1987.
- [53] C. Rao, «Solid-State Chemistry of High-Temperature Oxide Superconductors - the Experimental Situation», *J. Solid State Chem.*, vol. 74, n.º 1, pp. 147-162, may 1988.
- [54] Y. Tokura, H. Takagi & S. Uchida, «A Superconducting Copper-Oxide Compound with Electrons as the Charge-Carriers», *Nature*, vol. 337, n.º 6205, pp. 345-347, ene. 1989.
- [55] E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen & O. K. Andersen, «Band-Structure Trend in Hole-Doped Cuprates and Correlation with T_c max», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n.º 4, p. 047003, jul. 2001.
- [56] H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita & H. Aoki, «Two-Orbital model explains the higher transition temperature of the single-layer Hg-cuprate superconductor compared to that of the La-cuprate superconductor», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, n.º 5, p. 057003, jul. 2010.
- [57] E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki & Y. Matsui, «Direct oxidation of La_2CuO_4 in an aqueous solution of KMnO_4 », *Phys. C Supercond.*, vol. 207, n.º 1, pp. 97-101, mar. 1993.
- [58] P. Rudolf & R. Schollhorn, «Semiconductor Superconductor Transition of La_2CuO_4 Via Chemical Oxidation at Ambient-Temperature», *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, n.º 16, pp. 1158-1160, ago. 1992.
- [59] C. Rial, E. Moran & M. Alariofranco, «Room-Temperature Oxidation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ », *J. Supercond.*, vol. 7, n.º 6, pp. 913-916, dic. 1994.

- [60] M. Kato, H. Chizawa, Y. Ono & Y. Koike, «Crystal structure and superconductivity in $\text{La}_{1.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CuO}_{4+\delta}$ oxidized by a KMnO_4 aqueous solution», *Phys. C Supercond.*, vol. 256, n.º 3, pp. 253-260, ene. 1996.
- [61] Q. Y. Tu, X. L. Chen, B. K. Ma, Z. X. Zhao, Y. C. Lan & J. K. Liang, «Superconductivity at 45 K in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ oxidized by NaClO », *Appl. Phys. A*, vol. 74, n.º 1, pp. 79-82, ene. 2002.
- [62] S. Marik, E. Morán, C. Labrugère, O. Toulemonde & M. A. Alario-Franco, «Influence of Oxygen Annealing in the Superconductivity and Electronic States of $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, n.º 4, pp. 1151-1154, abr. 2013.
- [63] J. Tarascon, P. Barboux, B. Bagley, L. Greene, W. Mckinnon & G. Hull, «High-temperature superconducting oxide synthesis and the chemical doping», *Acs Symp. Ser.*, vol. 351, pp. 198-210, 1987.
- [64] P. M. Grant *et al.*, «Evidence for superconductivity in La_2CuO_4 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, n.º 23, pp. 2482-2485, jun. 1987.
- [65] G. C. Che, Z. X. Zhao, J. W. Li, H. Chen, C. Dong & S. L. Jia, « $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-y}$ superconductor synthesized at ambient pressure», *Phys. C*, vol. 273, n.º 3-4, pp. 296-300, ene. 1997.
- [66] J. M. S. Skakle, E. E. Lachowski, R. I. Smith & A. R. West, «High-pressure oxidation of the tetragonal $\text{La}_{1.5-x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_2$ superconductors», *Phys. Rev. B*, vol. 55, n.º 22, pp. 15228-15238, jun. 1997.
- [67] C. Zhang, H. Zhang & J. Y. T. Wei, «Phase transformation in ultrathin Y-Ba-Cu-O films by high-pressure oxygen annealing», *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 31, n.º 25, p. 1745010, oct. 2017.
- [68] X. Martinez de Irujo-Labalde, E. Urones-Garrote, S. Garcia-Martin & M. Angel Alario-Franco, «Influence of Structural (Cation and Anion) Order in the Superconducting Properties of Ozone-Oxidized $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{RECu}_2\text{O}_y$ (RE = Yb, Tm, Gd, Nd, and Pr)», *Inorg. Chem.*, vol. 57, n.º 19, pp. 12038-12049, oct. 2018.
- [69] «Laboratorio Complutense de Altas Presiones». [En línea]. Disponible en: <http://webs.ucm.es/info/labcoap/index.htm>. [Accedido: 13-dic-2018].
- [70] I. Grigoraviciute, M. Arai, H. Yamauchi & M. Karppinen, «Superconductivity in the 'triple-fluorite-layer' copper oxides (Cu,M)-1232 (M=Mo, W, Re, Pb)», *Solid State Commun.*, vol. 137, n.º 11, pp. 601-605, ene. 2006.
- [71] I. Grigoraviciute *et al.*, «Electronic Structures, Hole-Doping, and Superconductivity of the $s = 1, 2, 3$, and 4 Members of the (Cu,Mo)-12 s 2 Homologous Series of Superconductive Copper Oxides», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n.º 2, pp. 838-841, ene. 2010.
- [72] Y. Hirata *et al.*, «Correlation between the interlayer Josephson coupling strength and an enhanced superconducting transition temperature of multilayer cuprate superconductors», *Phys. Rev. B*, vol. 85, n.º 5, feb. 2012.

- [73] Y. Morita, T. Nagai, Y. Matsui, H. Yamauchi & M. Karppinen, «High- T_c superconductivity in three-fluorite-layer copper oxides. II. $(\text{Cu}, \text{Mo})\text{Sr}_2(\text{Ce}, \text{Y})_3\text{Cu}_2\text{O}_{11+\delta}$ », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n.º 17, nov. 2004.
- [74] J.-C. Grenier *et al.*, «Electrochemical oxygen intercalation into oxide networks», *J. Solid State Chem.*, vol. 96, n.º 1, pp. 20-30, ene. 1992.
- [75] Carl H. Hamann, Andrew Hamnett & Wolf Vielstich, *Electrochemistry*, 2ª. Wiley-VCH, 2007.
- [76] «Alessandro Volta. Vita e opere». [En línea]. Disponible en: http://www.alessandrovolta.info/vita_e_opere_2.html. [Accedido: 27-dic-2018].
- [77] «The History of Electrochemistry: From Volta to Edison», ECS. [En línea]. Disponible en: <https://www.electrochem.org/birth-of-electrochemistry>. [Accedido: 27-dic-2018]
- [78] E. Tretkoff, «March 20, 1800: Volta describes the Electric Battery», *AMERICAN PHYSICAL SOCIETY*. [En línea]. Disponible en: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200603/history.cfm>. [Accedido: 27-dic-2018].
- [79] Charles Déportes *et al.*, *Electrochimie des solides*, 1994.^a ed. Grenoble: EDP Sciences.
- [80] M. Sathiya *et al.*, «Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes», *Nat. Mater.*, vol. 12, n.º 9, pp. 827-835, sep. 2013.
- [81] W. Yin, S. Mariyappan, A. Grimaud & J. M. Tarascon, «Rotating Ring Disk Electrode for Monitoring the Oxygen Release at High Potentials in Li-Rich Layered Oxides», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, n.º 14, pp. A3326-A3333, ene. 2018.
- [82] G. Assat & J.-M. Tarascon, «Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries», *Nat. Energy*, vol. 3, n.º 5, pp. 373-386, may 2018.
- [83] A. Grimaud *et al.*, «Chemical Activity of the Peroxide/Oxide Redox Couple: Case Study of $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{11}$ in Aqueous and Organic Solvents», *Chem. Mater.*, vol. 30, n.º 11, pp. 3882-3893, jun. 2018.
- [84] F. Yang, P. Wu & D. C. Sinclair, «Electrical conductivity and conduction mechanisms in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)(1-x)(\text{BiScO}_3)(x)$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) solid solutions», *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n.º 43, pp. 11598-11607, nov. 2018.
- [85] F. Yang, M. Li, L. Li, P. Wu, E. Pradal-Velazque & D. C. Sinclair, «Optimisation of oxide-ion conductivity in acceptor-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite: approaching the limit?», *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n.º 41, pp. 21658-21662, nov. 2017.
- [86] F. D. Morrison, D. C. Sinclair & A. R. West, «Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics», *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n.º 11, pp. 6355-6366, nov. 1999.

- [87] L. Li, M. Li, H. Zhang, I. M. Reaney & D. C. Sinclair, «Controlling mixed conductivity in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ using A-site non-stoichiometry and Nb-donor doping», *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, n.º 24, pp. 5779-5786, jun. 2016.
- [88] C. N. R. Rao & K. Biswas, «Ceramic Methods», 2015, pp. 17-21.
- [89] Universidad Complutense de Madrid, «Centro de Asistencia a la Investigación Difracción de Rayos X. Universidad Complutense de Madrid». [En línea]. Disponible en: <http://webs.ucm.es/centros/webs/cai5084/index.php>. [Accedido: 09-ene-2019].
- [90] Malvern Panalytical, «HighScore». [En línea]. Disponible en: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore>. [Accedido: 09-ene-2019].
- [91] FullProf Team, «FullProf Suite Homepage». [En línea]. Disponible en: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>. [Accedido: 09-ene-2019].
- [92] J. Rodríguez-Carvajal, «Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction», *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, n.º 1, pp. 55-69, oct. 1993.
- [93] JP-Minerals, «VESTA». [En línea]. Disponible en: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>. [Accedido: 09-ene-2019].
- [94] OriginLab, «Origin and OriginPro - Data Analysis and Graphing Software». [En línea]. Disponible en: <https://www.originlab.com/>. [Accedido: 09-ene-2019].
- [95] C. J. Carlile & B. T. M. Willis, *Experimental Neutron Scattering*. Oxford: Oxford University Press, 2013.
- [96] ILL, «D2B. Instrument layout. ILL». [En línea]. Disponible en: [/users/instruments/instruments-list/d2b/description/instrument-layout/](http://users.instruments.instruments-list/d2b/description/instrument-layout/). [Accedido: 16-ene-2019].
- [97] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott & D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, 2017.
- [98] «Centro Nacional de Microscopía Electrónica - JEOL JSM 6335F». [En línea]. Disponible en: http://www.cnme.es/index.php?option=com_content&view=article&id=11&Itemid=150. [Accedido: 17-ene-2019].
- [99] D. C. Harris, M. E. Hills & T. A. Hewston, «Preparation, iodometric analysis, and classroom demonstration of superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ », *J. Chem. Educ.*, vol. 64, n.º 10, p. 847, oct. 1987.
- [100] John C. Vickerman & Ian S. Gilmore, *Surface Analysis. The Principal Techniques*, 2ª. Chichester: Wiley, 2011.
- [101] John F. Watts & John Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester: Wiley, 2003.

- [102] «BM25 - SpLine - The Spanish CRG Beamline». [En línea]. Disponible en: <https://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25>. [Accedido: 09-ene-2019].
- [103] Universidad Complutense de Madrid, «Centro de Asistencia a la Investigación de Técnicas Físicas. Universidad Complutense de Madrid.» [En línea]. Disponible en: <https://www.ucm.es/cais?cai=7>. [Accedido: 18-ene-2019].
- [104] R. B. Laibowitz *et al.*, «All high T_c edge junctions and SQUIDS», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, n.º 7, pp. 686-688, feb. 1990.
- [105] «Quantum Design, Inc. - Products - Magnetic Property Measurement System (MPMS® 3)». [En línea]. Disponible en: <https://www.qdusa.com/products/mpms3.html>. [Accedido: 18-ene-2019].
- [106] Keith B. Oldham & Jan C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*. San Diego: Academic Press, 1994.
- [107] Allen J. Bard & Larry R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2ª. Danvers: John Wiley & Sons, 2001.
- [108] G. Inzelt, A. Lewenstam & F. Scholz, *Handbook of Reference Electrodes*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [109] F. Scholz, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [110] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 2007.
- [111] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart & J. L. Dempsey, «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Educ.*, vol. 95, n.º 2, pp. 197-206, feb. 2018.
- [112] José Manuel Pingarrón Carrazón & Pedro Sánchez Batanero, *Química electroanalítica: fundamentos & aplicaciones*. Síntesis, 1999.
- [113] Vladislav V. Kharton, *Handboof of Solids state Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [114] «Arbin Instruments - High Precision Battery Test Equipment», *Arbin Instruments*. [En línea]. Disponible en: <https://www.arbin.com/>. [Accedido: 18-ene-2019].
- [115] P. Ganguly & C. N. R. Rao, «Electron transport properties of transition metal oxide systems with the K₂NiF₄ structure», *Mater. Res. Bull.*, vol. 8, n.º 4, pp. 405-412, abr. 1973.
- [116] J. M. Longo & P. M. Raccah, «The structure of La₂CuO₄ and LaSrVO₄», *J. Solid State Chem.*, vol. 6, n.º 4, pp. 526-531, abr. 1973.
- [117] S. N. Ruddlesden & P. Popper, «New compounds of the K₂NiF₄ type», *Acta Crystallogr.*, vol. 10, n.º 8, pp. 538-539, ago. 1957.

- [118] J. B. Goodenough & J. Zhou, «Correlation bag and high- T_c superconductivity», *Phys. Rev. B*, vol. 42, n.º 7, pp. 4276-4287, sep. 1990.
- [119] J. Beille *et al.*, «Superconductivity of $\text{La}_2\text{Cu}_x\text{O}_{4-y}$ », *Phys. BC*, vol. 146, n.º 3, pp. 307-311, oct. 1987.
- [120] Q. Y. Tu, X. L. Chen, B. K. Ma, Z. X. Zhao, Y. C. Lan & J. K. Liang, «Superconductivity at 45 K in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ oxidized by NaClO », *Appl. Phys. A*, vol. 74, n.º 1, pp. 79-82, ene. 2002.
- [121] C. Rial, E. Morán, M. A. Alario-Franco, U. Amador & N. H. Andersen, «Room temperature chemically oxidized $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$: Phase separation induced by thermal treatment», *Phys. C Supercond.*, vol. 278, n.º 1, pp. 122-134, abr. 1997.
- [122] J.-C. Grenier *et al.*, «A new superconductor obtained by electrochemical oxidation of La_2CuO_4 », *Phys. C Supercond.*, vol. 173, n.º 3, pp. 139-144, feb. 1991.
- [123] N. Casañ Pastor, P. Gómez-Romero, A. Fuertes & J. M. Navarro, «Electrochemical oxidation of La_2CuO_4 . Influence of thermal treatment on superconductivity», 1993.
- [124] D. Barbut, A. Wattiaux, M.-H. Delville, J.-C. Grenier & J. Etourneau, «Electrochemical oxidation of La_2CuO_4 in organic media: influence of the electrolyte composition», *J. Mater. Chem.*, vol. 12, n.º 10, pp. 2961-2964, oct. 2002.
- [125] J. B. Goodenough, R. Manoharan & M. Paranthaman, «Surface protonation and electrochemical activity of oxides in aqueous solution», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, n.º 6, pp. 2076-2082, mar. 1990.
- [126] J. E. Schirber *et al.*, «Stoichiometry of bulk superconducting $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: A superconducting superoxide?», *Phys. C Supercond.*, vol. 152, n.º 1, pp. 121-123, mar. 1988.
- [127] J. W. Rogers, N. D. Shinn, J. E. Schirber, E. L. Venturini, D. S. Ginley & B. Morosin, «Identification of a superoxide in superconducting $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ by x-ray photoelectron spectroscopy», *Phys. Rev. B*, vol. 38, n.º 7, pp. 5021-5024, sep. 1988.
- [128] J. Zhou, S. Sinha & J. B. Goodenough, «Comment on "Identification of a superoxide in superconducting $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ by x-ray photoelectron spectroscopy"», *Phys. Rev. B*, vol. 39, n.º 16, pp. 12331-12333, jun. 1989.
- [129] M. Strongin, S. L. Qiu, J. Chen, C. L. Lin & E. M. McCarron, «Question of superoxide in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ », *Phys. Rev. B*, vol. 41, n.º 10, pp. 7238-7240, abr. 1990.
- [130] N. D. Shinn, J. W. Rogers & J. E. Schirber, «Reply to "Question of superoxide in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ "», *Phys. Rev. B*, vol. 41, n.º 10, pp. 7241-7242, abr. 1990.
- [131] S. M. Abd el Haleem & B. G. Ateya, «Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions», *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 117, n.º 2, pp. 309-319, ene. 1981.
- [132] J. G. Bednorz & K. A. Müller, «Perovskite-type oxides---The new approach to high- T_c superconductivity», *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, n.º 3, pp. 585-600, jul. 1988.

[133] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, R. Kleb, B. A. Hunter, F. C. Chou & D. C. Johnston, «Miscibility gap in electrochemically oxygenated $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n.º 9, pp. 6239-6245, mar. 1994.

[134] W. Paulus, G. Heger, P. Rudolf & R. Schöllhorn, «In situ neutron diffraction studies on the electrochemical oxidation of polycrystalline La_2CuO_4 », *Phys. C Supercond.*, vol. 235-240, pp. 861-862, dic. 1994.

[135] B. Toby, «R Factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough», *Powder Diffr.*, vol. 21, mar. 2006.

[136] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol & Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

[137] P. Srivastava *et al.*, «Study of O 1s XPS binding energy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ », *Solid State Commun.*, vol. 88, n.º 2, pp. 105-110, oct. 1993.

[138] A. M. Campbell, F. J. Blunt, J. D. Johnson & P. A. Freeman, «Quantitative determination of percentage superconductor in a new compound», *Cryogenics*, vol. 31, n.º 8, pp. 732-737, ago. 1991.

[139] G. c. Che *et al.*, «Difference of Variation of Unit Cell Volume V and Tc With Oxygen Content In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ AND $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ », *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 02, n.º 03n04, pp. 641-650, may 1988.

[140] T. Kawai & M. Kanai, «Preparation of High-Tc Y-Ba-Cu-O Superconductor», *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.*, vol. 26, n.º 5, pp. L736-L737, may 1987.

[141] Y. Ito, H. Hasegawa, K. Takagi & K. Miyauchi, «Effect of Annealing in High-Tc Superconducting Y-Ba-Cu Oxide», *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.*, vol. 26, n.º 5, pp. L692-L693, may 1987.

[142] C. Chu & B. Dunn, «Preparation of High-Tc Superconducting Oxides by the Amorphous Citrate Process», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, n.º 12, pp. C375-C377, dic. 1987.

[143] G. Balestrino, S. Barbanera & P. Paroli, «Growth of Single-Crystals of the High-Temperature Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ », *J. Cryst. Growth*, vol. 85, n.º 4, pp. 585-587, dic. 1987.

[144] S. Hatta, H. Higashino & K. Wasa, «Meissner Effect in High-Tc Superconductive Thin-Films», *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.*, vol. 26, n.º 5, pp. L724-L725, may 1987.

[145] Y. Katoh, H. Asano, K. Tanabe & O. Michikami, «Tunneling Measurements of Thin-Film Y-Ba-Cu-O/Nb Junctions», *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 26, n.º 12, pp. 2136-2137, dic. 1987.

[146] H. Scheel & F. Licci, «Crystal-Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ », *J. Cryst. Growth*, vol. 85, n.º 4, pp. 607-614, dic. 1987.

- [147] K. Lukaszewicz, J. Stepiendamm, R. Horyn, Z. Bukowski & M. Kowalski, «Electron-Microscope Study of Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 20, pp. 505-506, dic. 1987.
- [148] G. Wendin, «High-Energy Spectroscopies and High-Tc Superconductors - an Overview», *J. Phys.*, vol. 48, n.º C-9, pp. 1157-1178, dic. 1987.
- [149] B. Farnoux, R. Kahn, A. Brulet, G. Collin & J. Pouget, «Evidence for Magnetic Organization of High-Tc Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Observed by Neutron-Diffraction - Comment», *J. Phys.*, vol. 48, n.º 12, pp. 2041-2041, dic. 1987.
- [150] K.-G. Frase, E. G. Liniger & D. R. Clarke, «Phase Compatibilities in the System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ at 950°C », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, n.º 9, pp. C-204-C-205, 1987.
- [151] A. Bianconi *et al.*, «Cu $3d^9$ - Ligand Hole Configuration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by X-Ray Spectroscopies», *J. Phys.*, vol. 48, n.º C-9, pp. 1179-1184, dic. 1987.
- [152] R. Perera, B. Henke, P. Batson, J. Kerner & D. Berkeland, «Cu-L X-Ray-Emission Spectra from High-Tc Superconductors Y-Ba-Cu-O Below and Above the Critical-Temperature», *J. Phys.*, vol. 48, n.º C-9, pp. 1185-1188, dic. 1987.
- [153] A. Morrish, X. Zhou, M. Raudsepp, I. Maartense, J. Eaton & Y. Luo, «Deterioration of the High-Temperature Oxide Superconductor in Various Ambient Environments», *Can. J. Phys.*, vol. 65, n.º 7, pp. 808-809, jul. 1987.
- [154] J. D. Jorgensen *et al.*, «Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Phys. Rev. B*, vol. 41, n.º 4, pp. 1863-1877, feb. 1990.
- [155] C. Chaillout, M. A. Alario-Franco, J. J. Capponi, J. Chenavas, P. Strobel & M. Marezio, «Oxygen vacancy ordering in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ around $x=0.5$ », *Solid State Commun.*, vol. 65, n.º 4, pp. 283-286, ene. 1988.
- [156] M. Alariofranco, C. Chaillout, J. Capponi & J. Chenavas, «Oxygen Vacancy Ordering and Non Stoichiometry in the $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ Superconductors», *Mater. Res. Bull.*, vol. 22, n.º 12, pp. 1685-1693, dic. 1987.
- [157] H. Poulsen, N. Andersen, J. Andersen, H. Bohr & O. Mouritsen, «Relation Between Superconducting Transition-Temperature and Oxygen Ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ », *Nature*, vol. 349, n.º 6310, pp. 594-596, feb. 1991.
- [158] T. Zeiske, R. Sonntag, D. Hohlwein, N. Andersen & T. Wolf, «Local Oxygen Ordering in Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ Observed by Neutron-Diffraction», *Nature*, vol. 353, n.º 6344, pp. 542-544, oct. 1991.
- [159] H. Takagi *et al.*, «Oxygen Stoichiometry and Physical-Properties of High-Tc Superconducting Oxides», *Phys. B C*, vol. 148, n.º 1-3, pp. 349-352, dic. 1987.
- [160] A. Yoshida, H. Tamura, K. Gotoh, T. Imamura, S. Hasuo & J. Akimitsu, «Selective Plasma Oxidation of Oxygen-Deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ », *J. Appl. Phys.*, vol. 73, n.º 11, pp. 7549-7555, jun. 1993.

- [161] D. Orbach, *Nonaqueous electrochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1999.
- [162] J. A. Mydosh, «Disordered magnetism and spin glasses», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 157-158, pp. 606-610, may 1996.
- [163] R. Mankowsky *et al.*, «Nonlinear lattice dynamics as a basis for enhanced superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ », *Nature*, vol. 516, n.º 7529, pp. 71-73, dic. 2014.
- [164] I. Herrero-Ansorregui *et al.*, «Superconductivity in $\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Sr}_2\text{RECu}_2\text{O}_{7+\delta}$ (M = Mo and Fe) cuprates: structure-properties relations in the road to higher T_c », *Quantum Stud. Math. Found.*, vol. 5, n.º 1, pp. 65-74, abr. 2018.
- [165] P. H. Hor *et al.*, «Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ with A=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er and Lu», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, n.º 18, pp. 1891-1894, may 1987.
- [166] N. Murayama *et al.*, «Cation Ordering in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_{8+y}$ », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, n.º 9A, p. L1623, sep. 1988.
- [167] J. W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrich, C. Bernhard & J. L. Tallon, «Antiferromagnetic ordering of Ru and Gd in superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n.º 22, pp. R14964-R14967, jun. 2000.
- [168] V. L. Ginzburg, «An experimental Manifestation of Instability of the normal Phase in Superconductors», *JETP*, vol. 31, 1956.
- [169] S. W. Han *et al.*, «Electronic structure of $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$ studied by x-ray absorption and photoemission spectroscopies», *Phys. Rev. B*, vol. 85, n.º 1, ene. 2012.
- [170] S. K. Singh, M. Husain, H. Kishan & V. P. S. Awana, «Role of BaO/SrO layers in deciding the electronic structure of $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{YCu}_2\text{O}_{7+\delta}$ (CoCu-1212) $x=0, 1$ and 2 », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n.º 35, pp. 8683-8687, sep. 2011.
- [171] A. J. Dos Santos-García, M. H. Aguirre, E. Morán, R. Saez Puche & M. Á. Alario-Franco, «A novel ferrimagnetic irido-cuprate: $\text{IrSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 179, n.º 5, pp. 1296-1302, may 2006.
- [172] R. Ruiz-Bustos, M. H. Aguirre & M. Á. Alario-Franco, «New Materials Derived from Ybco: $\text{CrSr}_2\text{RECu}_2\text{O}_8$ (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Lu)», *Inorg. Chem.*, vol. 44, n.º 9, pp. 3063-3069, may 2005.
- [173] M. A. Alario-Franco, R. Ruiz-Bustos & A. J. Dos Santos-Garcia, «Ahead of the lanthanide contraction; Pressure and ionic size in the synthesis of $\text{MSr}_2\text{RECu}_2\text{O}_8$ (RE = rare earth, M = Ru, Cr, Ir): a Gaussian relation», *Inorg. Chem.*, vol. 47, n.º 14, pp. 6475-6481, jul. 2008.
- [174] S. Marik, E. Morán, C. Labrugère, O. Toulemonde & M. A. Alario-Franco, « $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ ($0.3 \leq x \leq 1$) revisited: Superconductivity, magnetism and the molybdenum oxidation state», *J. Solid State Chem.*, vol. 191, pp. 40-45, jul. 2012.

- [175] N. Balchev, K. Nenkov, G. Mihova, B. Kunev, J. Pirov & D. A. Dimitrov, «Structure, magnetic and superconducting properties of $\text{MoSr}_2\text{HoCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, n.º 5, pp. 388-391, mar. 2009.
- [176] S. Marik, A. J. Dos Santos-Garcia, E. Moran, O. Toulemonde & M. A. Alario-Franco, «New 1212-Molybdo-Cuprate phases using High pressure and high temperature synthesis», *Mrs Adv.*, vol. 1, n.º 17, pp. 1215-1225, 2016.
- [177] S. Marik, A. J. Dos santos-Garcia, E. Morán, O. Toulemonde & M. A. Alario-Franco, «Spin glass to superconducting phase transformation by oxidation of a molybdo-cuprate: $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, n.º 16, p. 165704, abr. 2013.
- [178] V. S. Saji & C.-W. Lee, «Molybdenum, Molybdenum Oxides, and their Electrochemistry», *ChemSusChem*, vol. 5, n.º 7, pp. 1146-1161, jul. 2012.
- [179] H. Takagi *et al.*, «Systematic Evolution of Temperature-Dependent Resistivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 2975-2978, dic. 1992.

Anexo I: Refinamientos *Rietveld* del La_2CuO_4

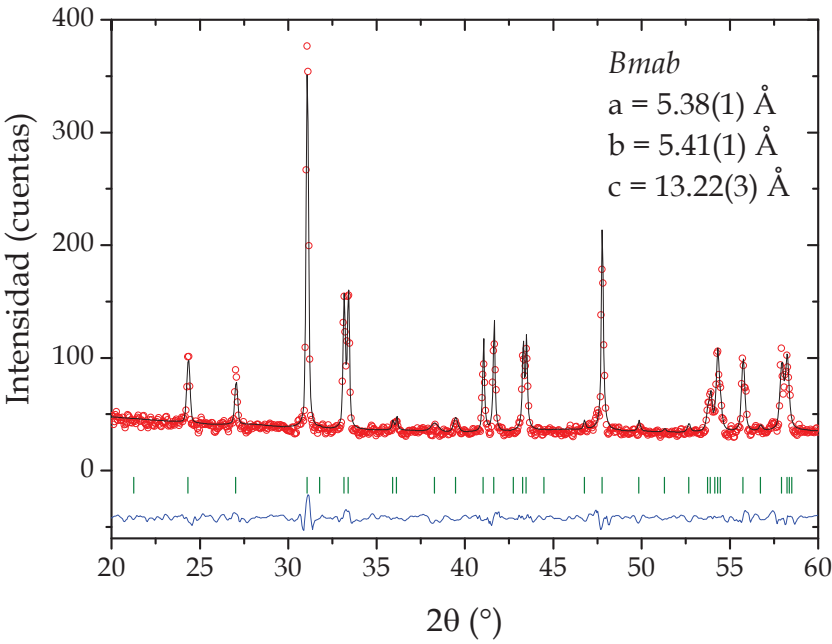


Figura AI.1. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.4 V durante 12 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Bmab.

Tabla AI.1. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.4 V durante 12 horas.

La ₂ CuO _{4+y}			Bmab		
a = 5.38(1) Å	b = 5.41(1) Å	c = 13.22(3) Å	V = 384.8(2) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.003217	V = -0.017520	W = 0.029489	X = 0.090242	Y = 0.00103	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 3.5	R _{wp} = 4.5	R _{exp} = 3.8	R _B = 2.8	R _F = 2.3	χ ² = 1.40

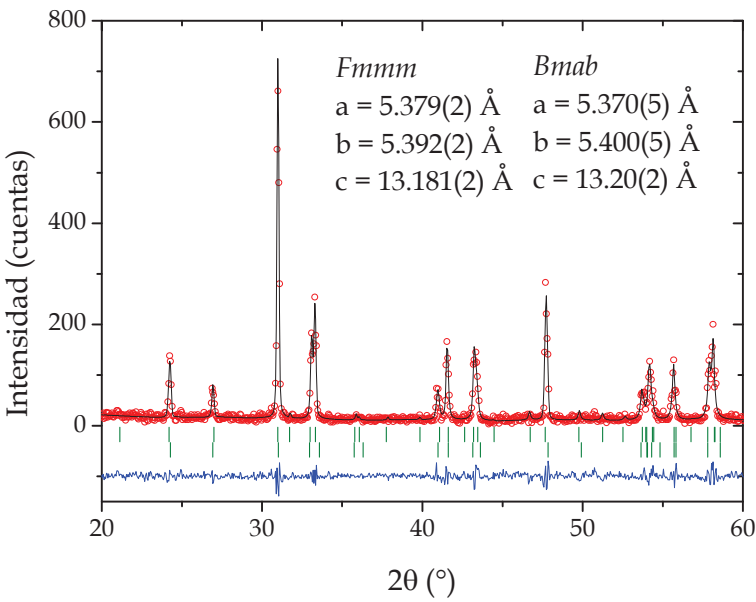


Figura AI.2. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.4 V durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes a los grupos espaciales $Bmab$ (arriba) y $Fmmm$ (abajo).

Tabla AI.2. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.5 V durante 48 horas.

La ₂ CuO _{4+y} Fmmm					
a = 5.379(2) Å	b = 5.392(2) Å	c = 13.181(2) Å	V = 382.82(5) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (Pseudo-Voigt con divergencia axial)					
U = 0.763702	V = -0.675208	W = 0.140996	X = 0.328151	Y = 0.001201	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 5.5	R _{wp} = 6.8	R _{exp} = 4.9	R _B = 4.0	R _F = 2.0	χ ² = 1.92
La ₂ CuO _{4+y} Bmab					
a = 5.364(1) Å	b = 5.40(1) Å	c = 13.19(6) Å	V = 382.06(1) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (Pseudo-Voigt con divergencia axial)					
U = 0.610584	V = -0.544215	W = 0.156330	X = 0.413655	Y = 0.000985	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 6.4	R _{wp} = 7.1	R _{exp} = 4.9	R _B = 4.0	R _F = 2.0	χ ² = 2.09

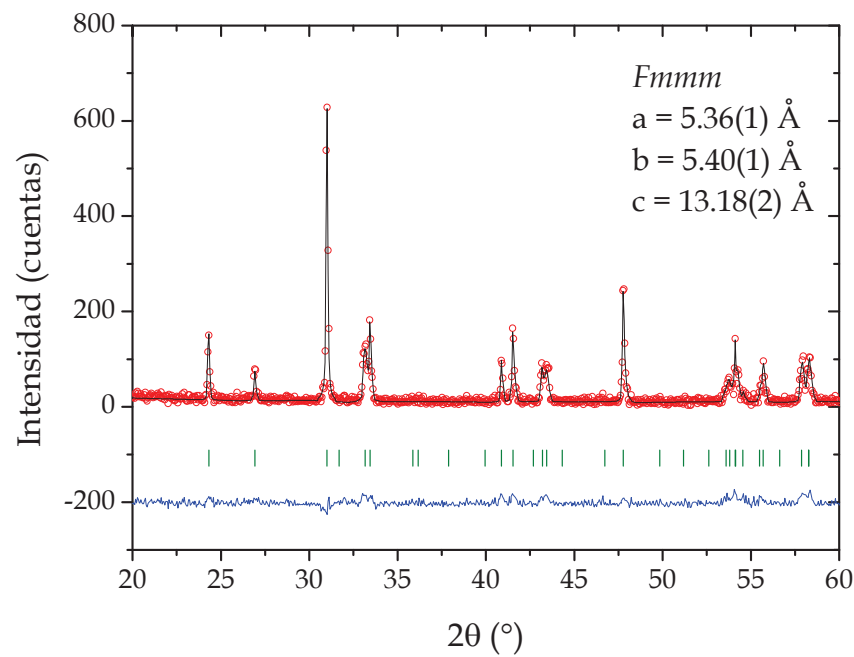


Figura AI.3. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.4 V durante 72 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Fmmm$.

Tabla AI.3. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.4 V durante 72 horas.

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$		$Fmmm$			
$a = 5.36(1) \text{ \AA}$	$b = 5.40(1) \text{ \AA}$	$c = 13.18(2) \text{ \AA}$	$V = 380.8(4) \text{ \AA}^3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.510624	V = -0.897317	W = 0.200990	X = 0.347725	Y = 0.00211	
Parámetros de error del ajuste					
$R_p = 7.6$	$R_{wp} = 4.5$	$R_{exp} = 4.1$	$R_B = 6.7$	$R_F = 7.3$	$\chi^2 = 4.29$

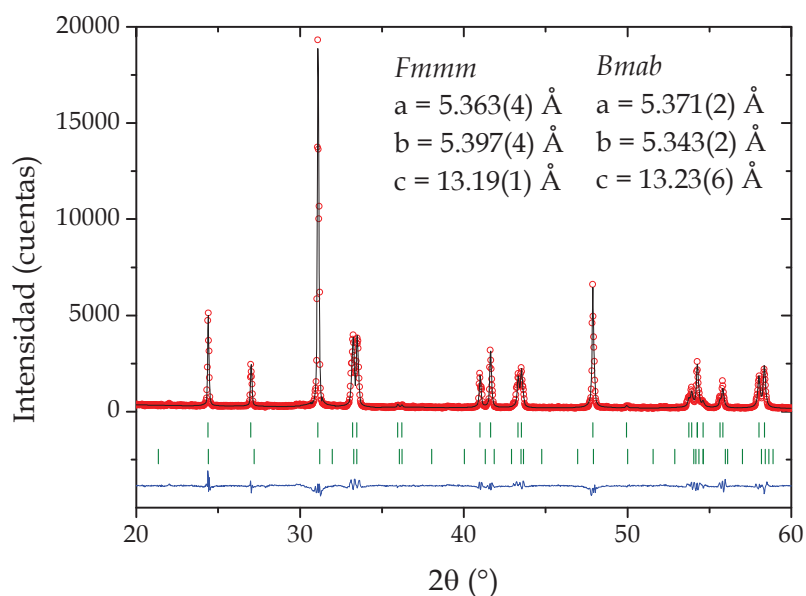


Figura AI.4. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.5 V durante 12 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes a los grupos espaciales $Fmmm$ (arriba) y $Bmab$ (abajo).

Tabla AI.4. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.5 V durante 48 horas.

<div>La₂CuO_{4+y} <i>Fmmm</i></div>					
a = 5.363(4) Å	b = 5.397(4) Å	c = 13.19(1) Å	V = 382.30(4) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.367734	V = -0.263544	W = 0.057788	X = 0.199567	Y = 0.000901	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 4.9	R _{wp} = 6.8	R _{exp} = 4.9	R _B = 2.3	R _F = 1.5	χ ² = 1.92
<div>La₂CuO_{4+y} <i>Bmab</i></div>					
a = 5.364(1) Å	b = 5.40(1) Å	c = 13.19(6) Å	V = 382.06(1) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.316980	V = -0.234771	W = 0.060482	X = 0.211426	Y = 0.000782	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 3.9	R _{wp} = 6.1	R _{exp} = 4.4	R _B = 2.3	R _F = 1.5	χ ² = 1.91

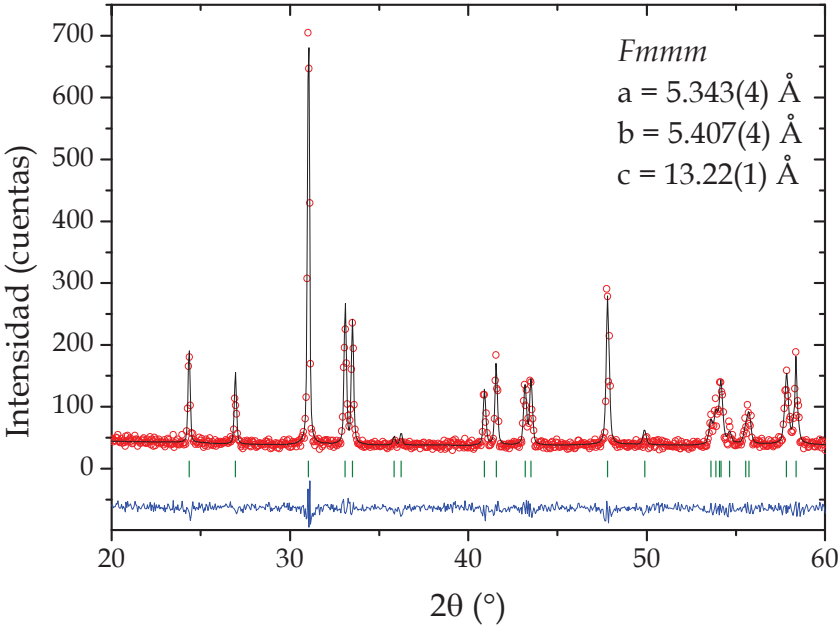


Figura AI.5. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.5 V durante 72 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Fmmm$.

Tabla AI.5. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.5 V durante 72 horas.

La ₂ CuO _{4+y}			Fmmm		
a = 5.343(4) Å	b = 5.407(4) Å	c = 13.22(1) Å	V = 380.21(4) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (Pseudo-Voigt con divergencia axial)					
U = 0.289472	V = -0.149595	W = 0.031538	X = 0.208687	Y = 0.00081	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 5.0	R _{wp} = 6.1	R _{exp} = 4.2	R _B = 4.4	R _F = 2.3	χ ² = 2.11

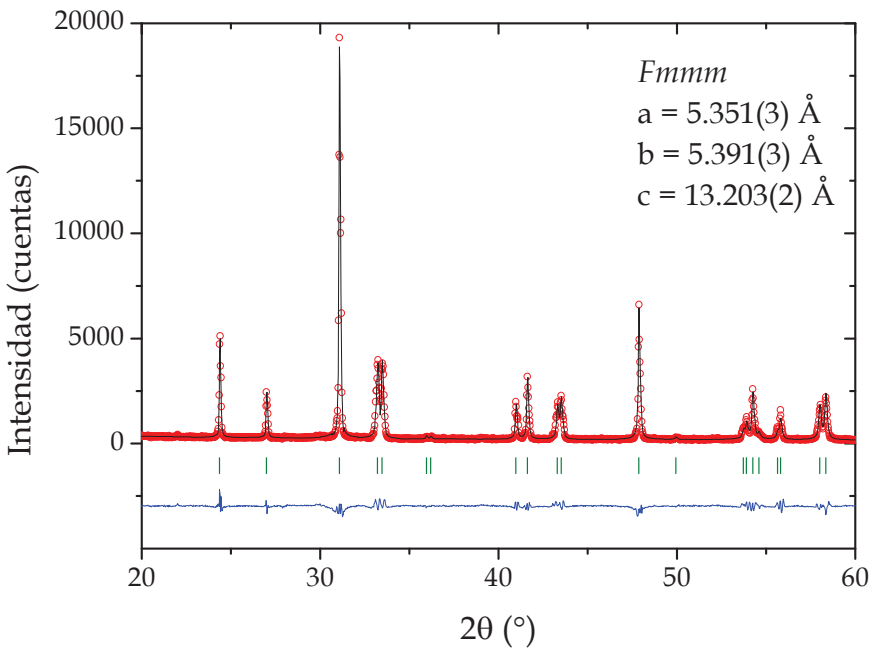


Figura AI.6. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.6 V durante 12 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Fmmm$.

Tabla AI.6. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.6 V durante 12 horas.

La ₂ CuO _{4+y}			Fmmm		
a = 5.351(3) Å	b = 5.391(3) Å	c = 13.203(2) Å	V = 379.990(5) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (Pseudo-Voigt con divergencia axial)					
U = 0.017921	V = -0.033262	W = 0.015001	X = 0.274984	Y = 0.00007	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 5.1	R _{wp} = 5.6	R _{exp} = 4.7	R _B = 4.6	R _F = 3.8	χ ² = 1.42

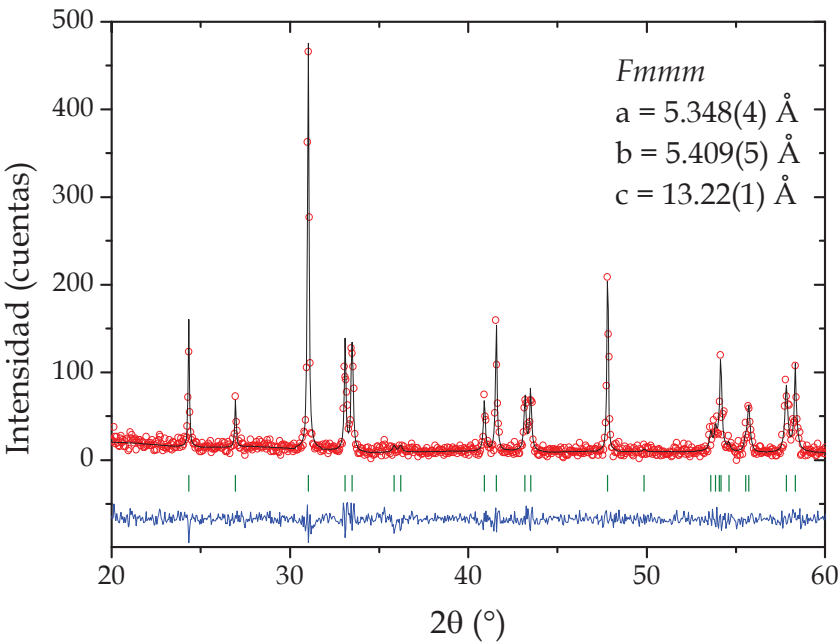


Figura AI.7. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.6 V durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Fmmm$.

Tabla AI.7. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.6 V durante 48 horas.

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$		$Fmmm$			
$a = 5.348(4) \text{ \AA}$	$b = 5.405(5) \text{ \AA}$	$c = 13.22(1) \text{ \AA}$	$V = 380.21(4) \text{ \AA}^3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.065540	V = -0.050601	W = 0.008148	X = 0.333582	Y = 0.00061	
Parámetros de error del ajuste					
$R_p = 7.6$	$R_{wp} = 8.1$	$R_{exp} = 6.2$	$R_B = 4.6$	$R_F = 5.6$	$\chi^2 = 1.71$

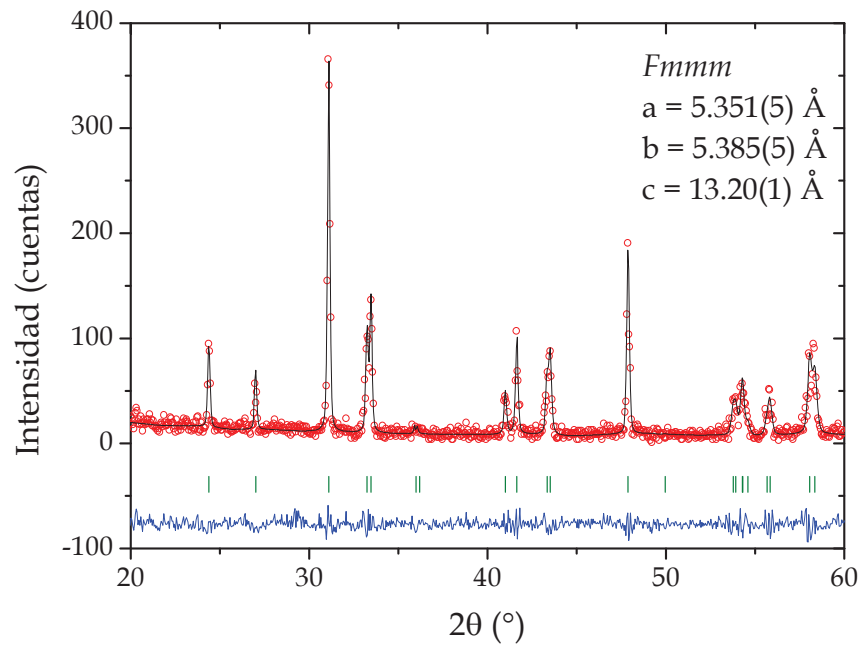


Figura AI.8. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.6 V durante 72 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Fmmm$.

Tabla AI.8. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.6 V durante 72 horas.

La ₂ CuO _{4+y}			Fmmm		
a = 5.351(5) Å	b = 5.385(5) Å	c = 13.20(1) Å	V = 381.71(6) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.416437	V = -0.257790	W = 0.053715	X = 0.232584	Y = 0.00267	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 4.8	R _{wp} = 6.9	R _{exp} = 4.6	R _B = 4.1	R _F = 3.6	χ ² = 2.25

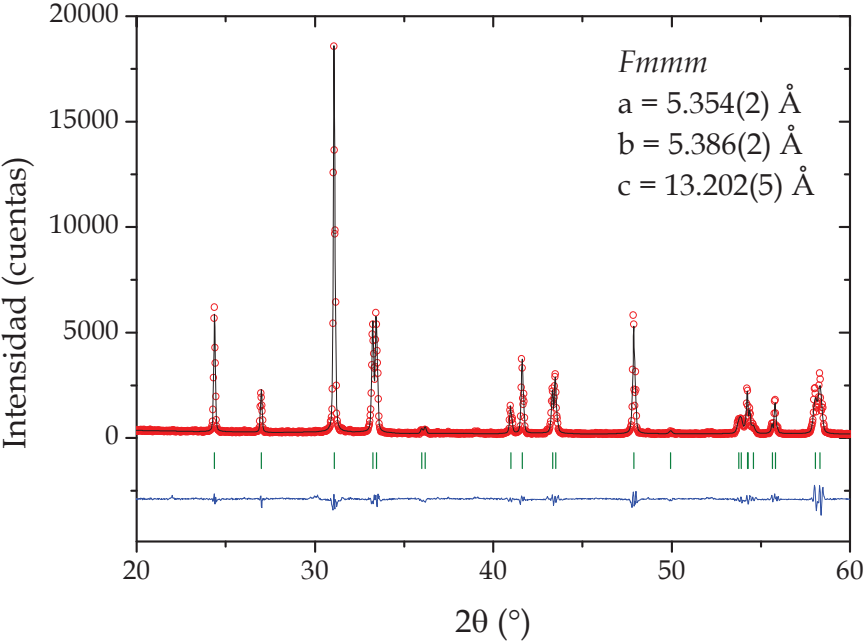


Figura AI.9. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.7 V durante 12 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Fmmm$.

Tabla AI.9. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.7 V durante 12 horas.

La ₂ CuO _{4+y}			Fmmm		
a = 5.354(2) Å	b = 5.386(2) Å	c = 13.202(5) Å	V = 380.901(2) Å ³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (Pseudo-Voigt con divergencia axial)					
U = 0.136051	V = -0.027302	W = 0.006861	X = 0.163378	Y = 0.00013	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 3.2	R _{wp} = 5.2	R _{exp} = 4.5	R _B = 4.8	R _F = 3.1	χ ² = 1.17

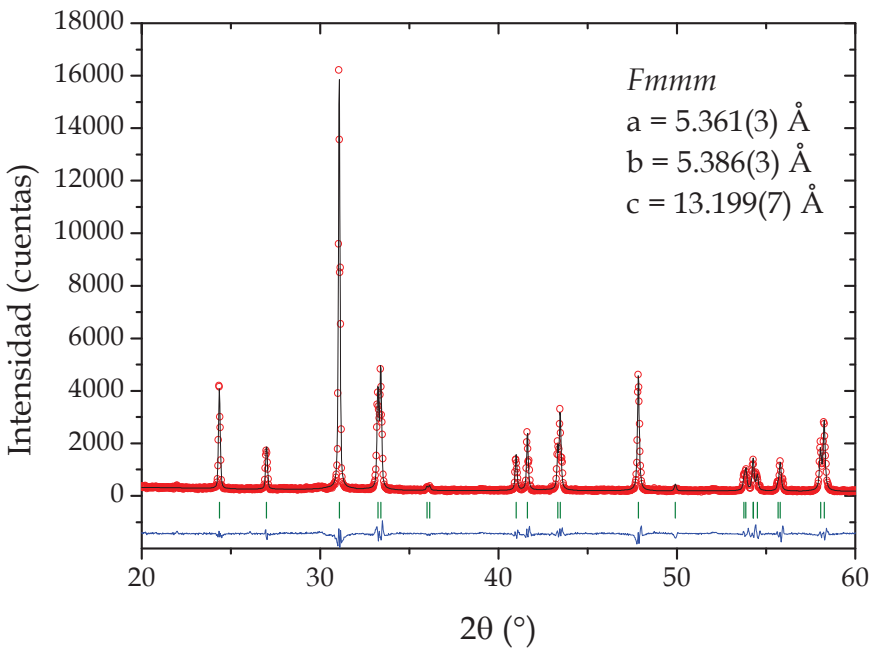


Figura AI.10. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.7 V durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial *Fmmm*.

Tabla AI.10. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.7 V durante 48 horas.

La ₂ CuO _{4+y} <i>Fmmm</i>					
a = 5.361(3) Å	b = 5.386(3) Å	c = 13.199(7) Å	V = 380.301(1) Å³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.017923	V = -0.033267	W = 0.015001	X = 0.197350	Y = 0.00009	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 3.9	R _{wp} = 6.1	R _{exp} = 4.9	R _B = 4.2	R _F = 5.0	χ ² = 1.55

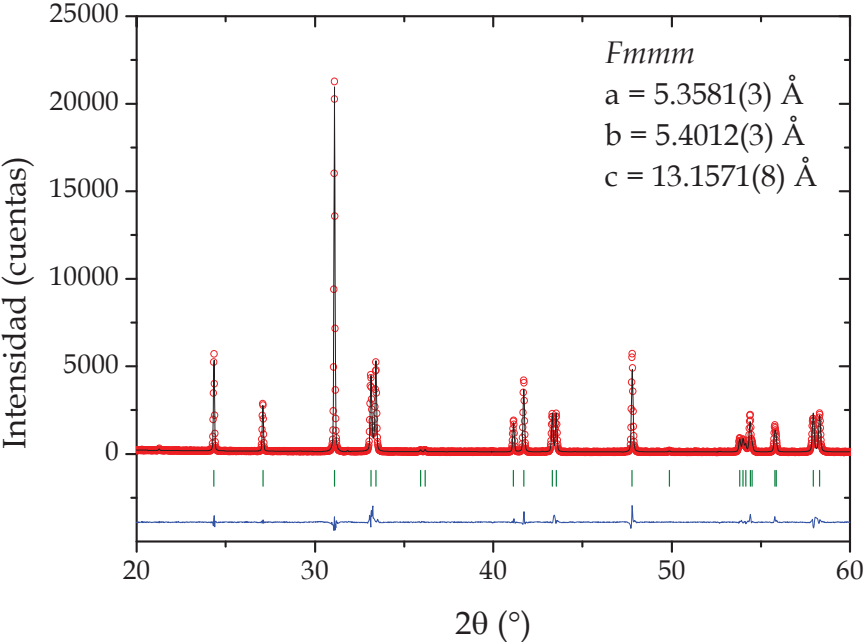


Figura AI.11. Refinamiento del perfil de la fase La_2CuO_4 oxidada a 0.7 V durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Fmmm$.

Tabla AI.11. Datos del refinamiento del perfil de la muestra de La_2CuO_4 oxidada a 0.7 V durante 48 horas.

La ₂ CuO _{4+y} <i>Fmmm</i>					
a = 5.3581(3) Å	b = 5.4012(3) Å	c = 13.1571(8) Å	V = 380.1211(2) Å³	α = β = γ = 90°	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)					
U = 0.012423	V = -0.004166	W = 0.002468	X = 0.091485	Y = 0.000101	
Parámetros de error del ajuste					
R _p = 4.9	R _{wp} = 3.9	R _{exp} = 3.4	R _B = 3.3	R _F = 4.0	χ ² = 1.32

Anexo II: Refinamientos *Rietveld* del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

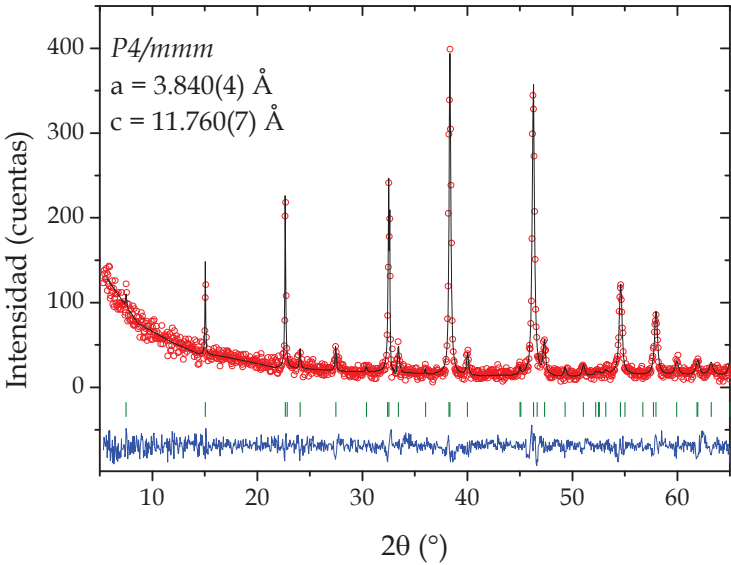


Figura AII.1. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.4 V durante 12 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla AII.1. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.4 V durante 12 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>P4/mmm</i>							
a = 3.889(7) Å		b = 3.889(7) Å		c = 11.75(1) Å		V = 177.79(1) Å ³	α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)	
Y	1d	1/2	1/2	1/2	0.2490 (3)	0.854(2)	
Ba	2h	1/2	1/2	0.80317(5)	0.5001(2)	0.902(3)	
Cu1	1a	0	0	0	0.2489(6)	0.911(3)	
Cu2	2g	0	0	0.64174 (4)	1.0023(4)	1.214(7)	
O1	2g	0	0	0.15	0.5	0.5	
O2	2f	1/2	0	0.37	0.5	0.5	
O3	4i	1/2	0	0.38	1	1.0	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)							
U = 0.138859		V = -0.048608		W = 0.000371		X = 0.527379	
Y = 0.000234							
Parámetros de error del ajuste							
R _p = 5.1		R _{wp} = 6.1		R _{exp} = 4.3		R _B = 6.4	
R _F = 5.7		χ ² = 1.4					

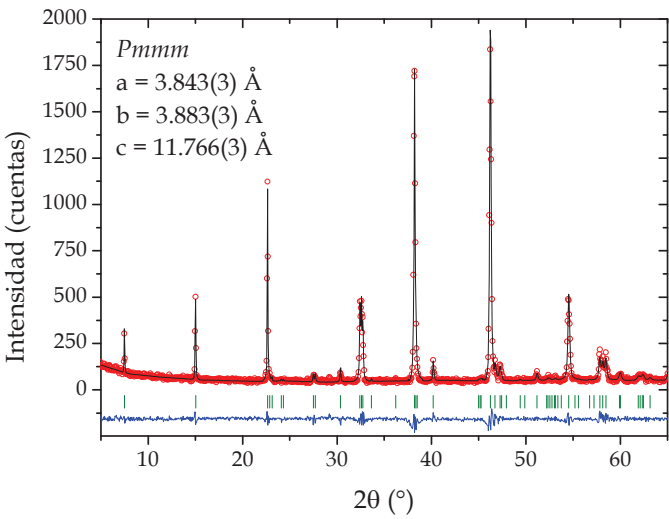


Figura AII.2. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.4 V durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Pmmm.

Tabla AII.2. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.4 V durante 48 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>									
a = 3.843(3) Å		b = 3.883(3) Å		c = 11.766(3) Å		V = 175.564(1) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Y	1 <i>h</i>	1/2	1/2	1/2	0.5009(3)	1.028(2)			
Ba	2 <i>t</i>	1/2	1/2	0.81751(1)	0.9984(1)	0.887(4)			
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0.5106(2)	0.960(1)			
Cu2	2 <i>q</i>	0	0	0.66909(2)	1.0015(3)	0.811(4)			
O1	2 <i>q</i>	0	0	0.16	0.6	0.5			
O2	2 <i>s</i>	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	2 <i>r</i>	1/2	0	0.38	1	1.0			
O4	1 <i>e</i>	0	1/2	0	1.5	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.138838		V = -0.048603		W = 0.000393		X = 0.304427		Y = 0.000201	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 3.0		R _{wp} = 4.2		R _{exp} = 3.8		R _B = 2.7		R _F = 4.6	χ ² = 1.2

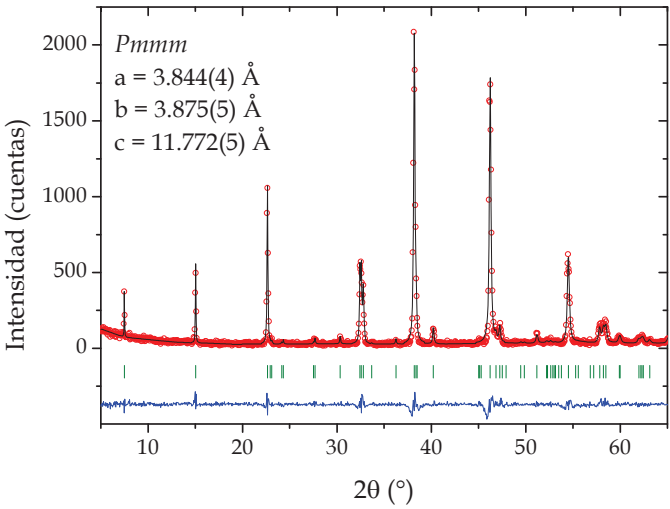


Figura AII.3. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.4 V durante 72 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Pmmm$.

Tabla AII.3. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.4 V durante 72 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>						
a = 3.843(3) Å		b = 3.883(3) Å	c = 11.766(3) Å	V = 175.564(1) Å ³	α = β = γ = 90°	
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)
Y	1 <i>h</i>	1/2	1/2	1/2	0.4859(1)	0.896(2)
Ba	2 <i>t</i>	1/2	1/2	0.80712(1)	1.0042(5)	0.751(2)
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0.5086(3)	0.886(2)
Cu2	2 <i>q</i>	0	0	0.64099(2)	0.9991(3)	0.677(3)
O1	2 <i>q</i>	0	0	0.16	0.6	0.5
O2	2 <i>s</i>	1/2	0	0.38	1	0.5
O3	2 <i>r</i>	1/2	0	0.38	1	1.0
O4	1 <i>e</i>	0	1/2	0	1.5	1.0
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)						
U = 0.138857		V = -0.048608	W = 0.000313	X = 0.294592	Y = 0.000031	
Parámetros de error del ajuste						
R _p = 3.1	R _{wp} = 4.2	R _{exp} = 3.7	R _B = 3.0	R _F = 3.1	χ ² = 1.3	

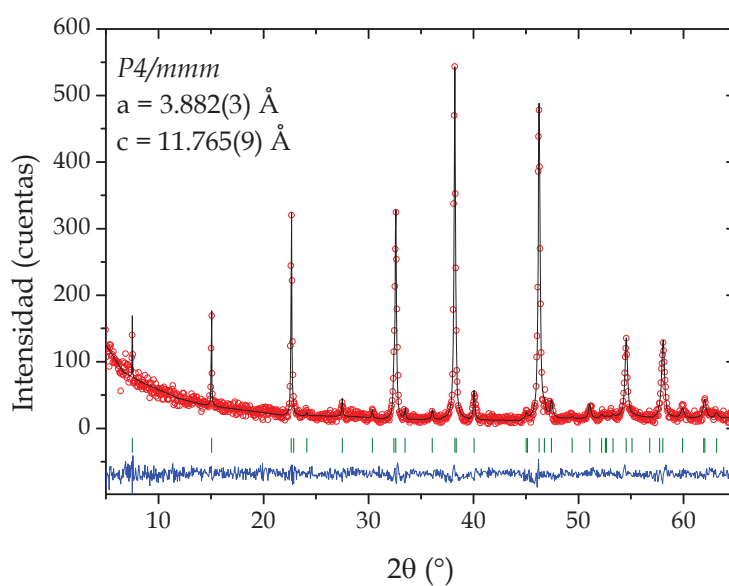


Figura AII.4. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.5 V durante 12 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla AII.4. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.5 V durante 12 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>P4/mmm</i>							
a = 3.882(3) Å		b = 3.882(3) Å		c = 11.765(9) Å		V = 177.636(3) Å ³	α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)	
Y	1d	1/2	1/2	1/2	0.2503(1)	0.796(1)	
Ba	2h	1/2	1/2	0.81032(2)	0.5023(4)	0.755(3)	
Cu1	1a	0	0	0	0.2490(4)	0.885(4)	
Cu2	2g	0	0	0.63911(3)	1.0009(5)	1.330(4)	
O1	2g	0	0	0.15	0.5	0.5	
O2	2f	1/2	0	0.37	0.5	0.5	
O3	4i	1/2	0	0.38	1	1.0	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)							
U = 0.138857		V = -0.048221		W = 0.000283		X = 0.352073	
						Y = 0.000012	
Parámetros de error del ajuste							
R _p = 3.8		R _{wp} = 5.6		R _{exp} = 4.9		R _B = 4.3	
						R _F = 4.6	
						χ ² = 1.3	

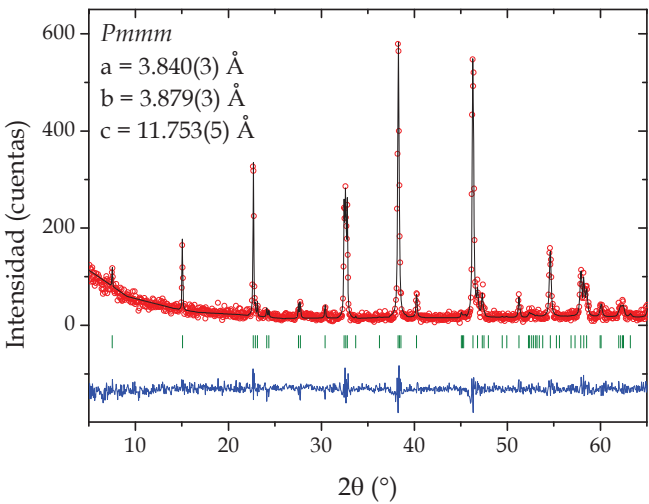


Figura AII.5. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.5 V durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Pmmm.

Tabla AII.5. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.5 V durante 48 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>									
a = 3.858(2) Å		b = 3.879(3) Å		c = 11.753(5) Å		V = 175.389(3) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Y	1 <i>h</i>	1/2	1/2	1/2	0.5033(3)	0.902(4)			
Ba	2 <i>t</i>	1/2	1/2	0.81258(2)	1.0412(1)	0.699(3)			
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0.4996(1)	0.774(3)			
Cu2	2 <i>q</i>	0	0	0.63775(3)	1.0112(1)	0.796(1)			
O1	2 <i>q</i>	0	0	0.16	0.6	0.5			
O2	2 <i>s</i>	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	2 <i>r</i>	1/2	0	0.38	1	1.0			
O4	1 <i>e</i>	0	1/2	0	1.5	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.138855		V = -0.048556		W = 0.000410		X = 0.319382		Y = 0.0001023	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 7.1		R _{wp} = 6.4		R _{exp} = 5.6		R _B = 5.3		R _F = 7.1	χ ² = 1.3

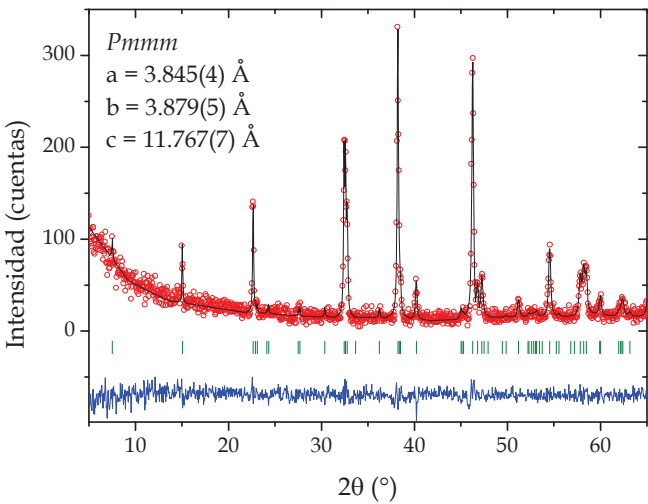


Figura AII.6. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.5 V durante 72 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Pmmm.

Tabla AII.6. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.5 V durante 72 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>							
a = 3.845(4) Å		b = 3.879(5) Å		c = 11.767(7) Å		V = 175.335(3) Å ³	α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)	
Y	1 <i>h</i>	1/2	1/2	1/2	0.5060(1)	0.877(1)	
Ba	2 <i>t</i>	1/2	1/2	0.80888(3)	1.0032(4)	0.650(5)	
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0.5021 (3)	0.701(1)	
Cu2	2 <i>q</i>	0	0	0.63873(4)	0.9983(3)	0.822(6)	
O1	2 <i>q</i>	0	0	0.16	0.6	0.5	
O2	2 <i>s</i>	1/2	0	0.38	1	0.5	
O3	2 <i>r</i>	1/2	0	0.38	1	1.0	
O4	1 <i>e</i>	0	1/2	0	1.5	1.0	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)							
U = 0.138752		V = -0.048608		W = 0.000369		X = 0.339174	
						Y = 0.0000336	
Parámetros de error del ajuste							
R _p = 5.5		R _{wp} = 7.6		R _{exp} = 5.1		R _B = 5.8	
						R _F = 6.9	
						χ ² = 2.2	

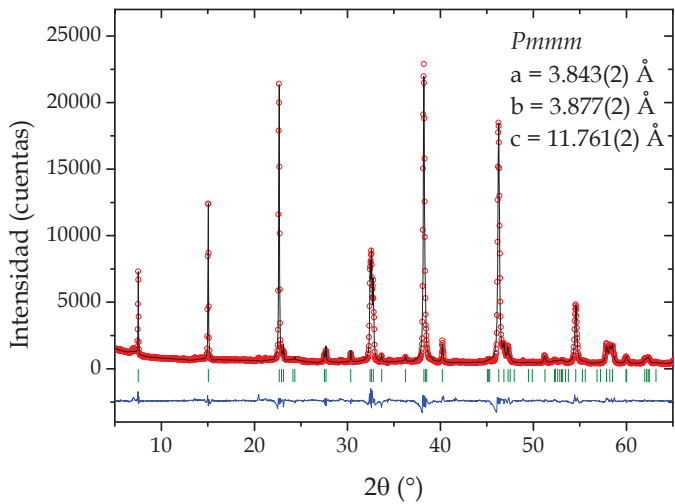


Figura AII.7. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.6 V durante 12 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Pmmm.

Tabla AII.7. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.6 V durante 12 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>									
a = 3.843(2) Å		b = 3.877(2) Å		c = 11.761(2) Å		V = 175.200(4) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Y	1h	1/2	1/2	1/2	0.5045(2)	0.763(2)			
Ba	2t	1/2	1/2	0.79705(5)	1.0103(2)	0.647(3)			
Cu1	1a	0	0	0	0.4996(3)	0.733(3)			
Cu2	2q	0	0	0.64179(3)	1.0022(2)	0.888(4)			
O1	2q	0	0	0.16	0.6	0.5			
O2	2s	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	2r	1/2	0	0.38	1	1.0			
O4	1e	0	1/2	0	1.5	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.137817		V = -0.047701		W = 0.000390		X = 0.350749		Y = 0.0000013	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 3.3		R _{wp} = 4.1		R _{exp} = 3.6		R _B = 3.9		R _F = 4.3	χ ² = 1.3

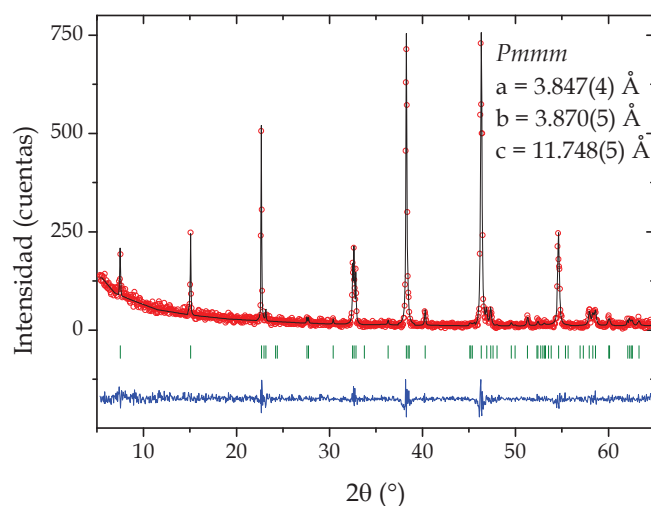


Figura AII.8. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.6 V durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial *Pmmm*.

Tabla AII.8. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.6 V durante 48 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>									
a = 3.837(4) Å		b = 3.870(5) Å		c = 11.748(5) Å		V = 174.405(2) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Y	1h	1/2	1/2	1/2	0.4988(4)	0.788(3)			
Ba	2t	1/2	1/2	0.79705(5)	1.0077(3)	0.675(1)			
Cu1	1a	0	0	0	0.5100(2)	0.750(2)			
Cu2	2q	0	0	0.64179(3)	0.9966(4)	0.906(3)			
O1	2q	0	0	0.16	0.6	0.5			
O2	2s	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	2r	1/2	0	0.38	1	1.0			
O4	1e	0	1/2	0	1.5	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.138838		V = -0.048603		W = 0.000401		X = 0.310604		Y = 0.0000204	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 3.7		R _{wp} = 5.3		R _{exp} = 4.1		R _B = 4.0		R _F = 6.0	χ ² = 1.7

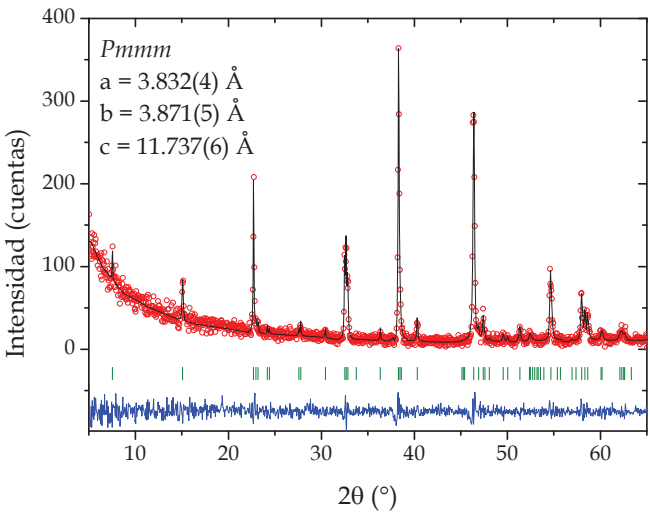


Figura AII.9. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.6 V durante 72 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $Pmmm$.

Tabla AII.9. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.6 V durante 72 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>							
a = 3.832(4) Å		b = 3.871(5) Å		c = 11.737(6) Å		V = 174.179(6) Å ³	α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)	
Y	1 <i>h</i>	1/2	1/2	1/2	0.4968(1)	0.793(2)	
Ba	2 <i>t</i>	1/2	1/2	0.81141(1)	0.9977(1)	0.703(3)	
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0.5045(1)	0.800(4)	
Cu2	2 <i>q</i>	0	0	0.63319(2)	1.0162(3)	0.855(2)	
O1	2 <i>q</i>	0	0	0.16	0.6	0.5	
O2	2 <i>s</i>	1/2	0	0.38	1	0.5	
O3	2 <i>r</i>	1/2	0	0.38	1	1.0	
O4	1 <i>e</i>	0	1/2	0	1.5	1.0	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)							
U = 0.138856		V = -0.048708		W = 0.000366		X = 0.320199	
						Y = 0.0000078	
Parámetros de error del ajuste							
R _p = 5.9		R _{wp} = 7.3		R _{exp} = 5.2		R _B = 7.0	
						R _F = 6.2	
						χ ² = 2.0	

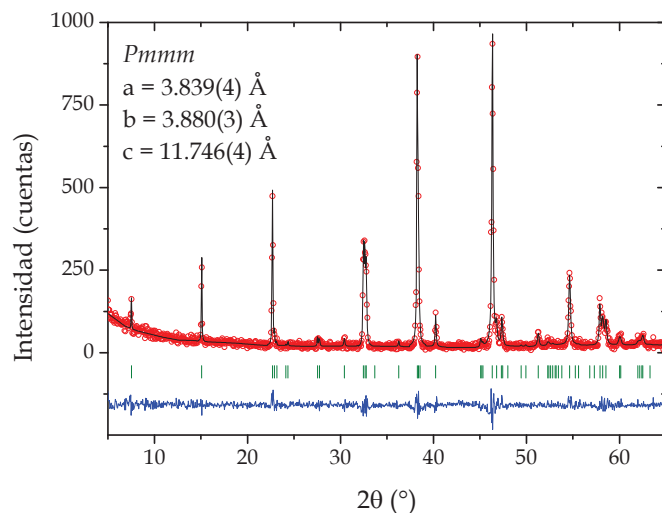


Figura AII.10. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.7 V durante 12 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial *Pmmm*.

Tabla AII.10. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.7 V durante 12 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>									
a = 3.839(4) Å		b = 3.880(3) Å		c = 11.746(4) Å		V = 175.233(1) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Y	1h	1/2	1/2	1/2	0.5014(3)	0.781(4)			
Ba	2t	1/2	1/2	0.81633(4)	1.0087(3)	0.684(1)			
Cu1	1a	0	0	0	0.4890(4)	0.806(2)			
Cu2	2q	0	0	0.64071(1)	1.0035(2)	0.901(3)			
O1	2q	0	0	0.16	0.6	0.5			
O2	2s	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	2r	1/2	0	0.38	1	1.0			
O4	1e	0	1/2	0	1.5	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.138660		V = -0.048609		W = 0.000374		X = 0.313407		Y = 0.0000144	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 3.4		R _{wp} = 4.8		R _{exp} = 4.0		R _B = 3.6		R _F = 5.1	χ ² = 1.4

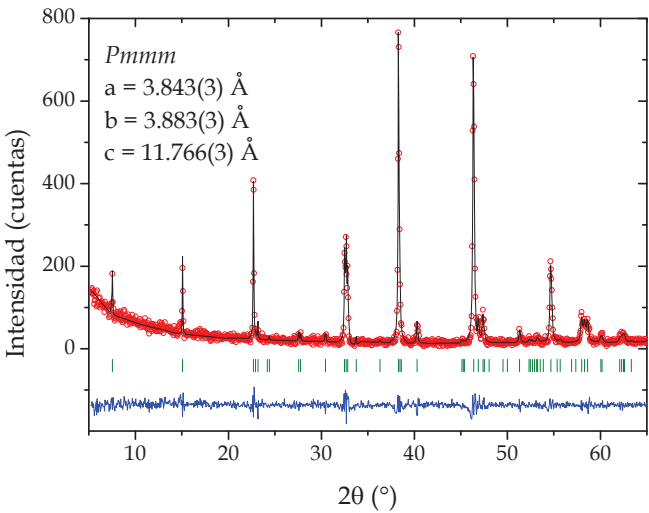


Figura AII.11. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.7 V durante 48 h. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Pmmm.

Tabla AII.11. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.7 V durante 48 horas.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>							
a = 3.835(3) Å		b = 3.874(4) Å		c = 11.738(5) Å		V = 175.570(6) Å ³	α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)	
Y	1 <i>h</i>	1/2	1/2	1/2	0.4996(1)	0.766(1)	
Ba	2 <i>t</i>	1/2	1/2	0.79797(1)	1.0014(1)	0.651(3)	
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0.5103(3)	0.821(2)	
Cu2	2 <i>q</i>	0	0	0.63339(3)	0.9884(4)	0.914(4)	
O1	2 <i>q</i>	0	0	0.16	0.6	0.5	
O2	2 <i>s</i>	1/2	0	0.38	1	0.5	
O3	2 <i>r</i>	1/2	0	0.38	1	1.0	
O4	1 <i>e</i>	0	1/2	0	1.5	1.0	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)							
U = 0.138701		V = -0.048611		W = 0.000398		X = 0.321050	
						Y = 0.0000104	
Parámetros de error del ajuste							
R _p = 2.3		R _{wp} = 3.1		R _{exp} = 2.5		R _B = 3.2	
						R _F = 2.9	
						χ ² = 1.2	

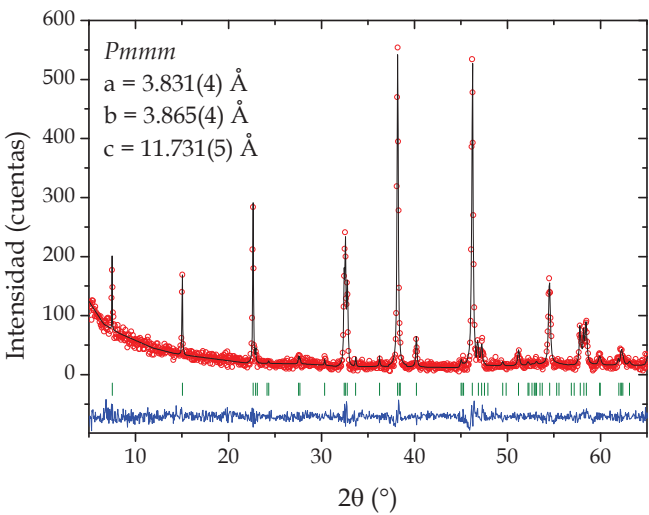


Figura AII.12. Refinamiento Rietveld del YBCO oxidado a 0.7 V durante 7 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial Pmmm.

Tabla AII.12. Datos del refinamiento Rietveld de la muestra de YBCO oxidada a 0.7 V durante 7 días.

YBa ₂ Cu ₃ O _y <i>Pmmm</i>							
a = 3.831(4) Å		b = 3.865(4) Å		c = 11.731(5) Å		V = 175.071(3) Å ³	α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)	
Y	1 <i>h</i>	1/2	1/2	1/2	0.4983(2)	0.770(3)	
Ba	2 <i>t</i>	1/2	1/2	0.80813(3)	0.9977(5)	0.703(4)	
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0.5021(1)	0.855(1)	
Cu2	2 <i>q</i>	0	0	0.63969(1)	1.0142(2)	0.907(1)	
O1	2 <i>q</i>	0	0	0.16	0.6	0.5	
O2	2 <i>s</i>	1/2	0	0.38	1	0.5	
O3	2 <i>r</i>	1/2	0	0.38	1	1.0	
O4	1 <i>e</i>	0	1/2	0	1.5	1.0	
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)							
U = 0.138857		V = -0.048608		W = 0.000400		X = 0.449992	
						Y = 0.0000099	
Parámetros de error del ajuste							
R _p = 3.2		R _{wp} = 5.3		R _{exp} = 4.6		R _B = 3.8	
						R _F = 4.0	
						χ ² = 1.2	

Anexo III. Ajuste de los espectros de XPS del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

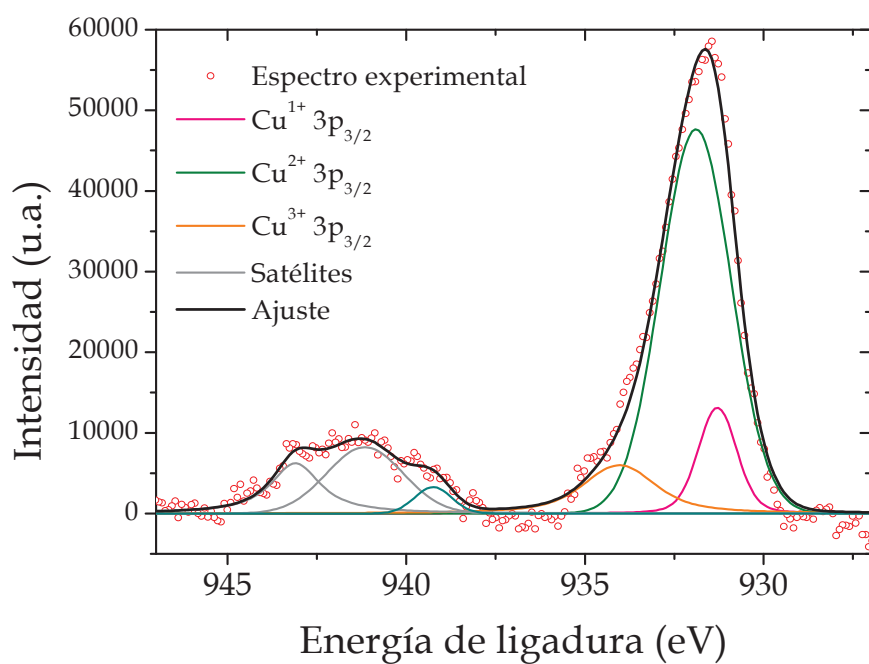


Figura AIII.3. Ajuste del espectro de XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 400 mV durante 72 h.

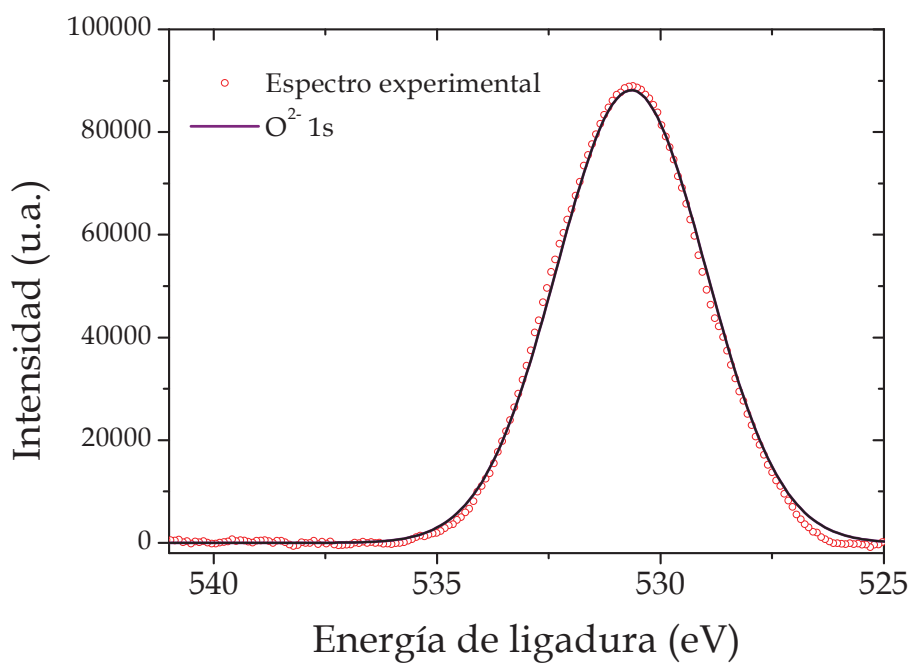


Figura AIII.2. Ajuste del espectro de XPS del $\text{O } 1s$ de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 400 mV durante 72h.

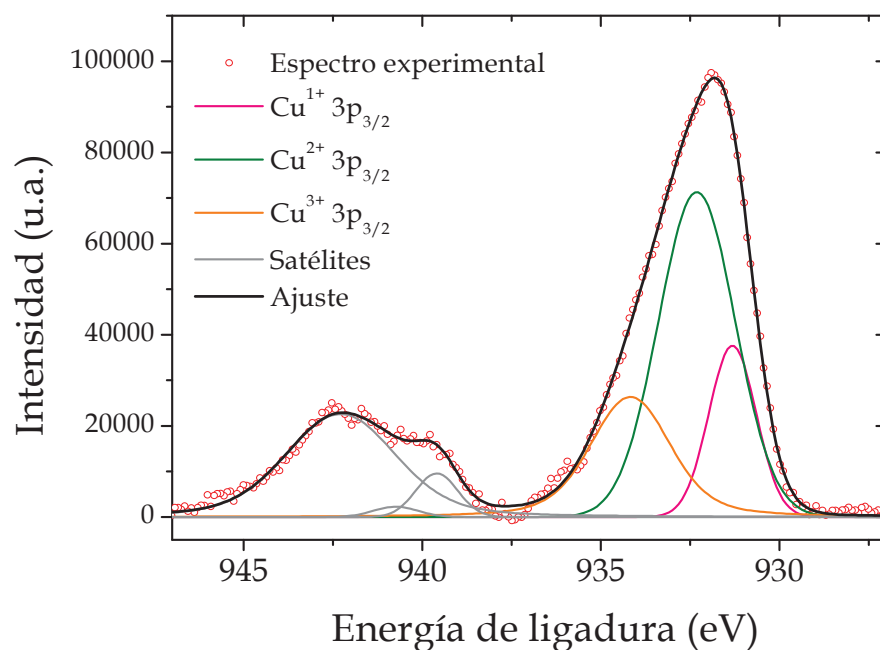


Figura AIII.3. Ajuste del espectro de XPS del Cu 2p_{3/2} de la muestra de YBa₂Cu₃O_y oxidada a 500 mV durante 72 h.

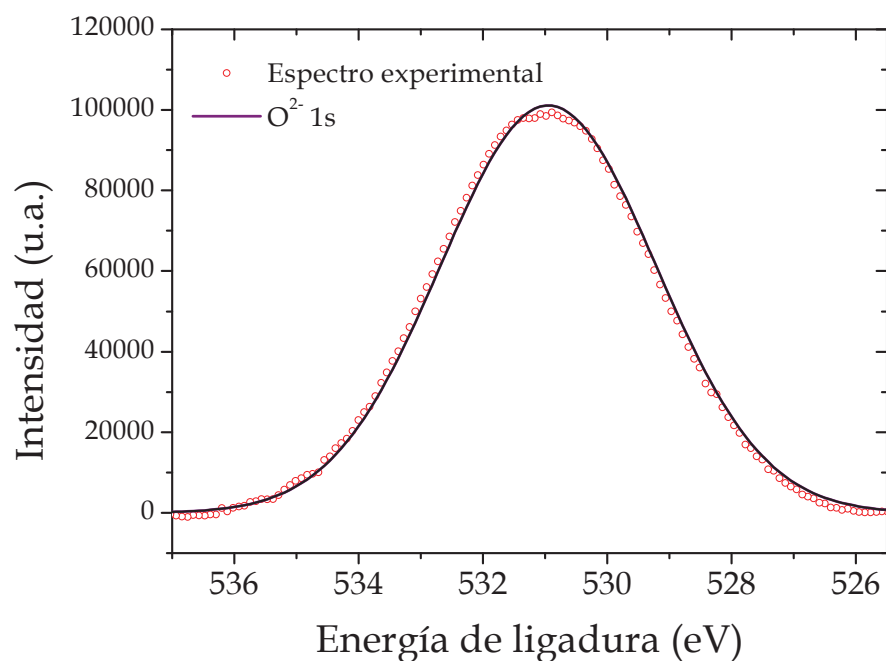


Figura AIII.4. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de YBa₂Cu₃O_y oxidada a 500 mV durante 72h.

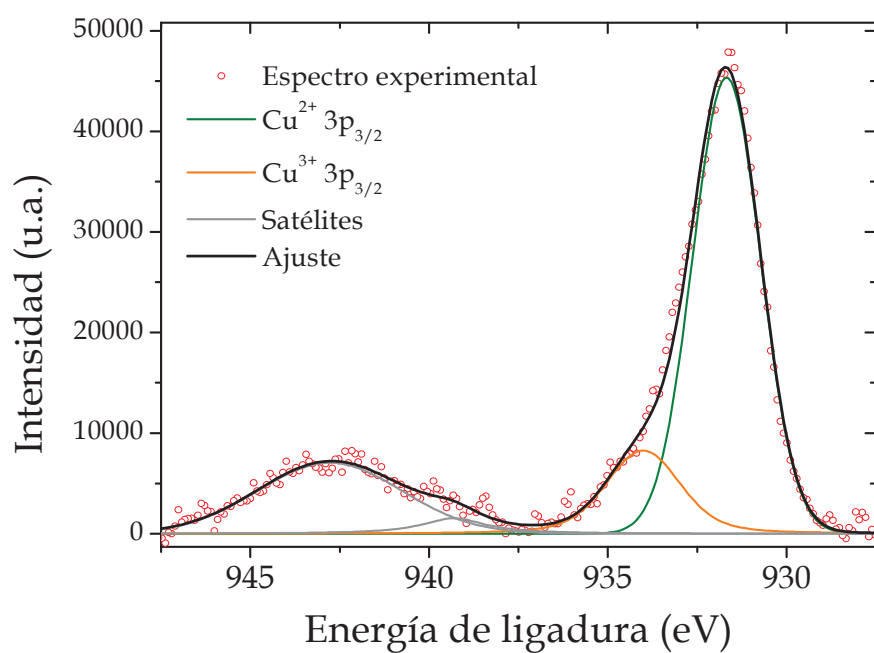


Figura AIII.5. Ajuste del espectro de XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 600 mV durante 72 h.

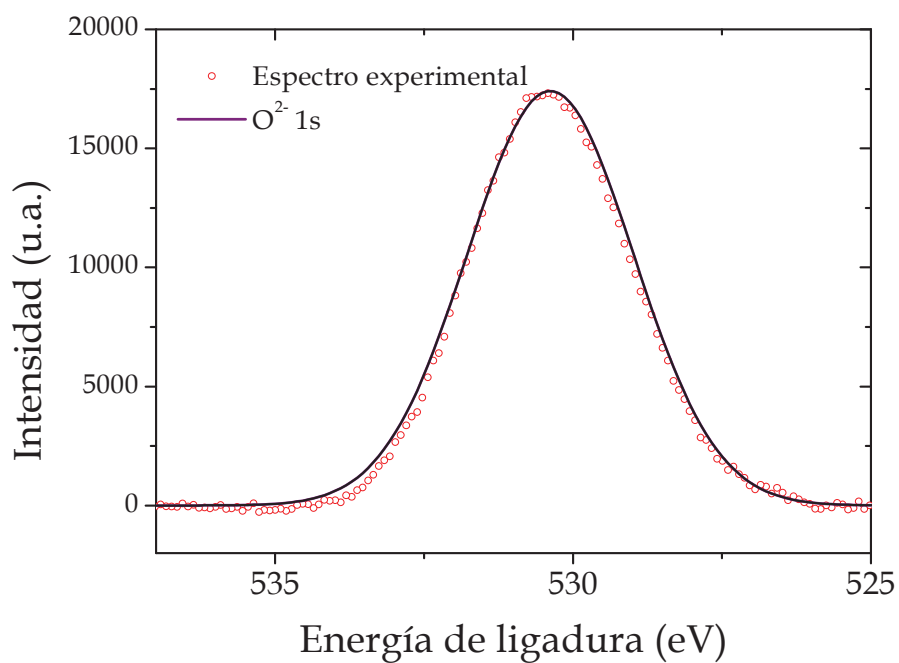


Figura AIII.6. Ajuste del espectro de XPS del $\text{O } 1s$ de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidada a 600 mV durante 72 h.

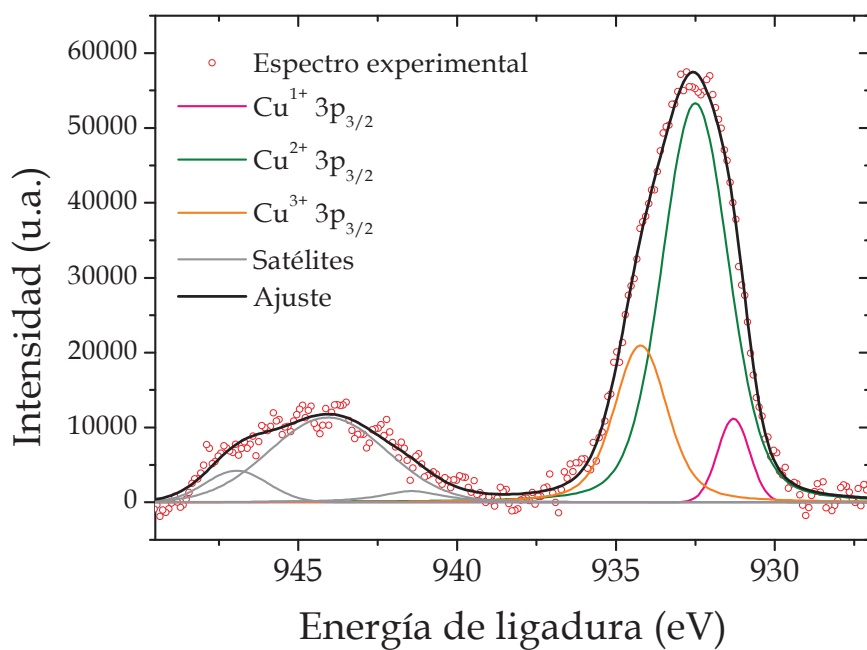


Figura AIII.7. Ajuste del espectro de XPS del Cu 2p_{3/2} de la muestra de YBa₂Cu₃O_y oxidada a 700 mV durante 48 h.

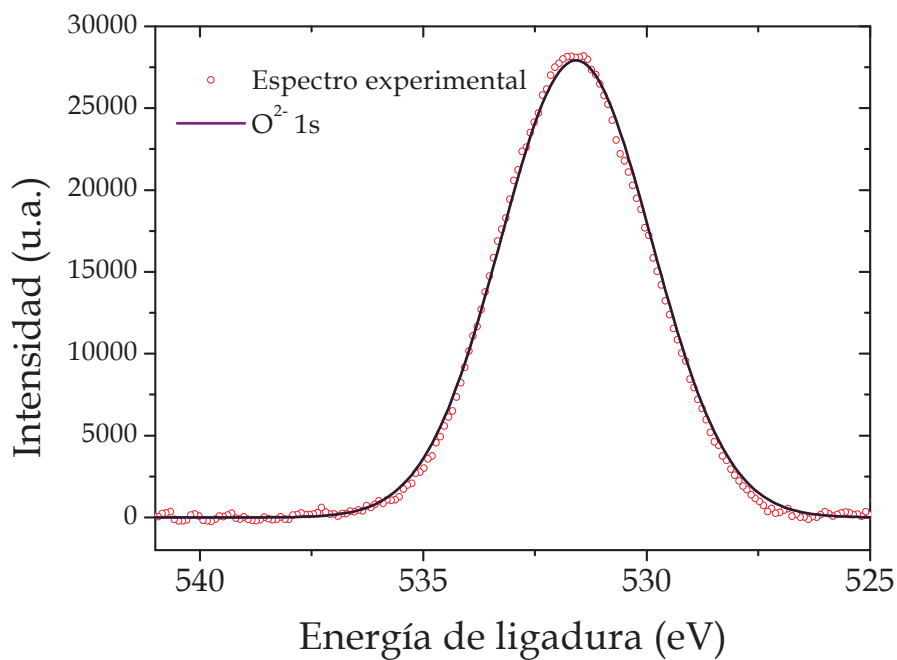


Figura AIII.8. Ajuste del espectro de XPS del O 1s de la muestra de YBa₂Cu₃O_y oxidada a 700 mV durante 48h.

Anexo IV. Medidas de susceptibilidad magnética del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

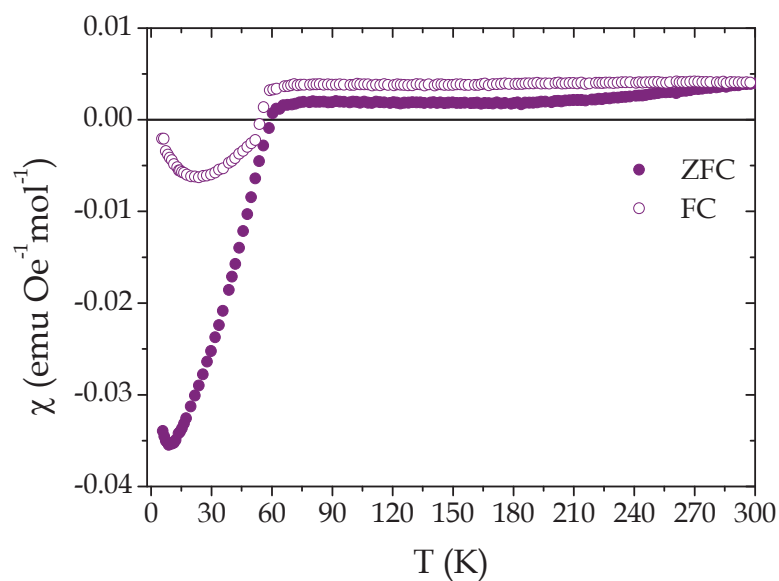


Figura AIV.1. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado durante 72 h a 400 mV.

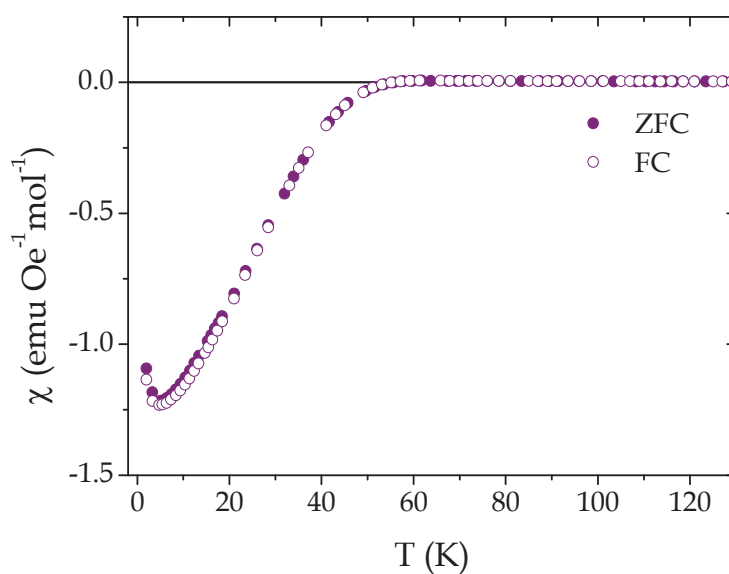


Figura AIV.2. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado durante 72 h a 500 mV.

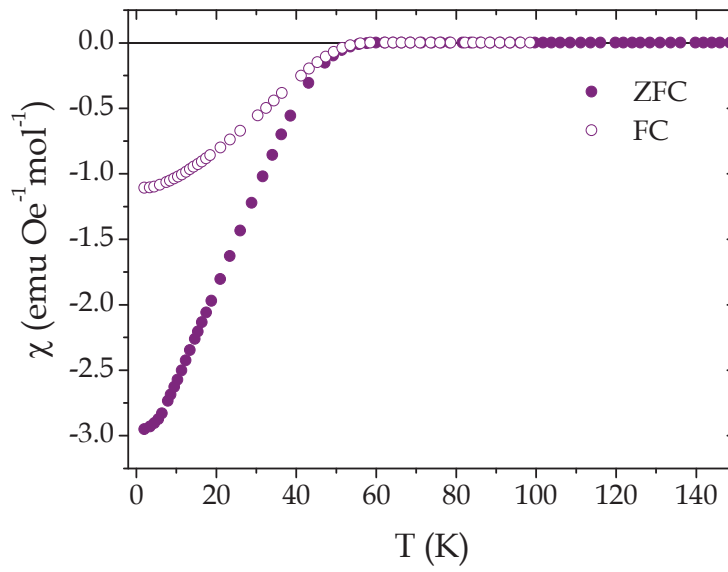


Figura AIV.3. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado durante 72 h a 600 mV.

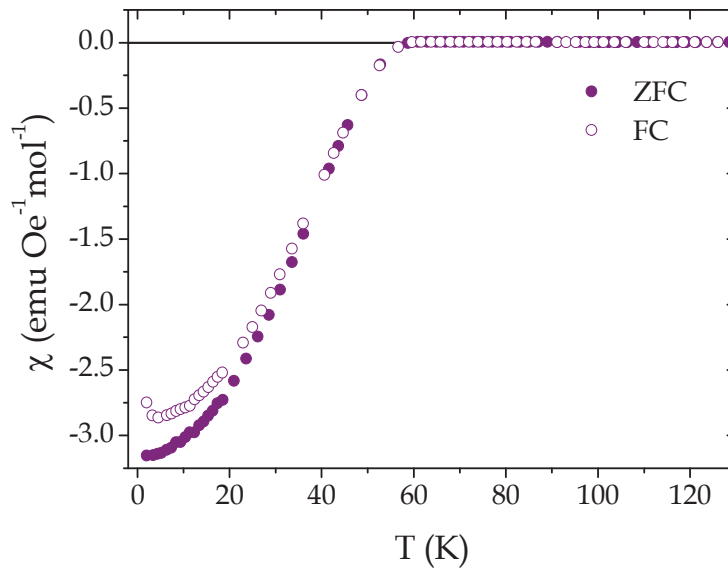


Figura AIV.4. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado durante 12 h a 700 mV.

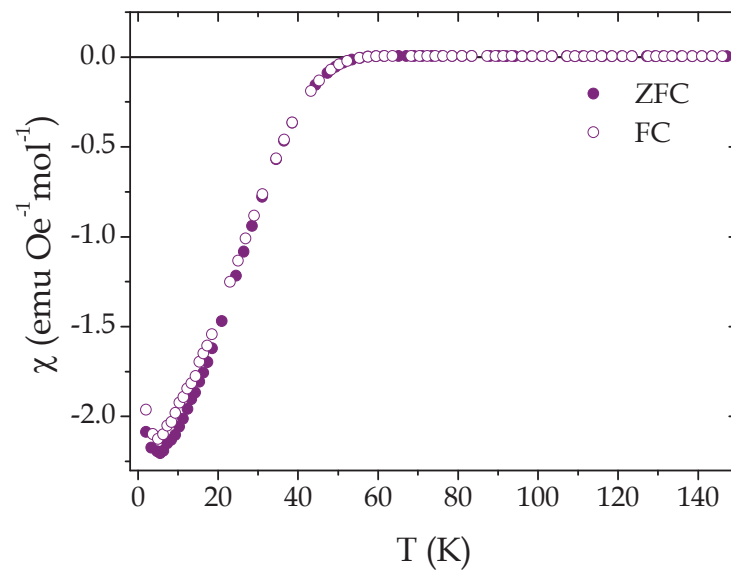


Figura AIV.5. Representación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxidado durante 48 h a 700 mV.

Anexo V. Refinamientos *Rietveld* del $\text{Mo}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$

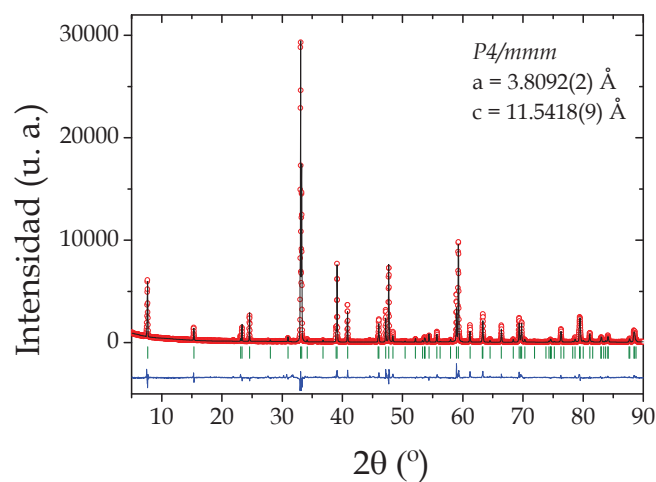


Figura AV.1. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 600 mV durante 7 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla AV.1. Datos del refinamiento Rietveld de difracción de Rayos-X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 600 mV durante 7 días.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y P4/ <i>mmm</i>									
a = 3.8092(2) Å		b = 3.8092(2) Å		c = 11.5418(9) Å		V = 167.472(2) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Mo	1a	0	0	0	0.0841(1)	1.803(2)			
Cu1	1a	0	0	0	0.1659(1)	1.803(2)			
Sr	2h	1/2	1/2	0.19538(2)	0.4809(2)	0.325(4)			
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.5014(1)	0.887(5)			
Cu2	2g	0	0	0.35810(1)	0.5100(2)	0.761(1)			
O1	2g	0	0	0.16	0.5	0.5			
O2	4i	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	4n	1/2	0.19	0	0.41	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.033650		V = -0.044751		W = 0.019985		X = 0.057411		Y = 0.000021	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 4.0		R _{wp} = 2.7		R _{exp} = 2.0		R _B = 2.5		R _F = 2.0	χ ² = 1.8

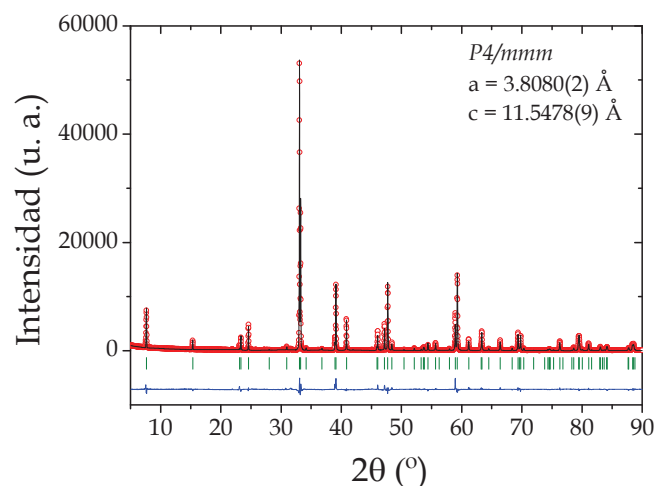


Figura AV.2. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 600 mV durante 15 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla AV.2. Datos del refinamiento Rietveld de difracción de Rayos-X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 600 mV durante 15 días.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y P4/mmm						
a = 3.8080(2) Å		b = 3.8080(2) Å	c = 11.5478(9) Å	V = 167.456(2) Å ³		α = β = γ = 90°
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)
Mo	1a	0	0	0	0.082(2)	1.744(3)
Cu1	1a	0	0	0	0.168(2)	1.744(3)
Sr	2h	1/2	1/2	0.19637(1)	0.4977(3)	0.507(3)
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.4960(2)	0.905(2)
Cu2	2g	0	0	0.35739(2)	0.4892(3)	0.570(4)
O1	2g	0	0	0.16	0.5	0.5
O2	4i	1/2	0	0.38	1	0.5
O3	4n	1/2	0.19	0	0.41	1.0
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)						
U = 0.050127		V = -0.041887		W = 0.020166	X = 0.069770	Y = 0.000032
Parámetros de error del ajuste						
R _p = 4.3	R _{wp} = 2.3	R _{exp} = 1.9		R _B = 2.3	R _F = 1.9	χ ² = 1.5

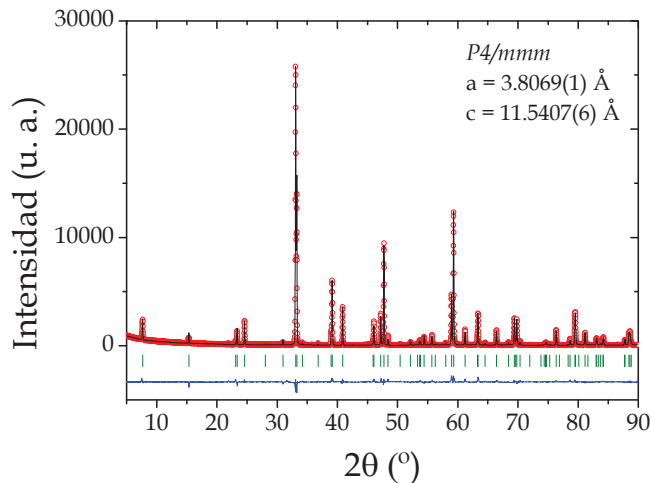


Figura AV.3. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X del Mo_{0.3}-1212 oxidado a 600 mV durante 30 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial P4/mmm.

Tabla AV.3. Datos del refinamiento Rietveld de difracción de Rayos-X del Mo_{0.3}-1212 oxidado a 600 mV durante 30 días.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y P4/mmm									
a = 3.8069(1) Å		b = 3.8069(1) Å		c = 11.5407(6) Å		V = 167.256(1) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Mo	1a	0	0	0	0.089(4)	0.690(7)			
Cu1	1a	0	0	0	0.161(4)	0.690(7)			
Sr	2h	1/2	1/2	0.19647(3)	0.492(3)	0.312(2)			
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.5011(1)	1.137(3)			
Cu2	2g	0	0	0.35517(3)	0.4966(4)	0.931(2)			
O1	2g	0	0	0.16	0.5	0.5			
O2	4i	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	4n	1/2	0.19	0	0.41	1.0			
Parámetros función de ajuste (Pseudo-Voigt con divergencia axial)									
U = 0.044429		V = -0.038466		W = 0.021697		X = 0.041553		Y = 0.000017	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 3.8		R _{wp} = 1.9		R _{exp} = 1.6		R _B = 2.2		R _F = 1.3	X ² = 1.4

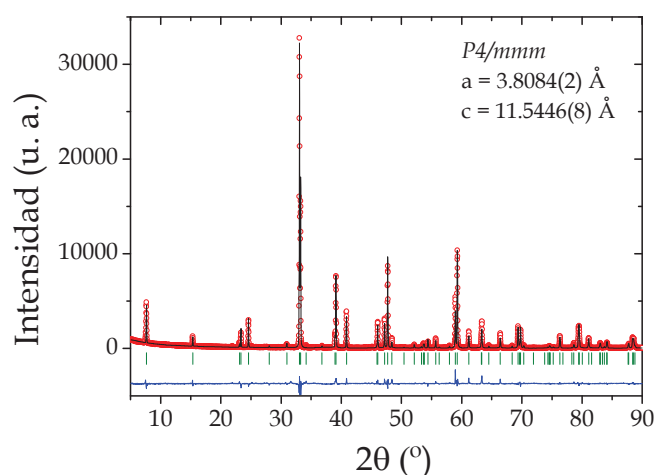


Figura AV.4. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 7 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla AV.4. Datos del refinamiento Rietveld de difracción de Rayos-X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 7 días.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y P4/mmm									
a = 3.8084(2) Å		b = 3.8084(2) Å		c = 11.5446(8) Å		V = 167.443(4) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Mo	1a	0	0	0	0.085(2)	0.980(4)			
Cu1	1a	0	0	0	0.165(2)	0.980(4)			
Sr	2h	1/2	1/2	0.19619(1)	0.501(2)	0.226(3)			
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.5011(1)	0.880(2)			
Cu2	2g	0	0	0.35579(2)	0.5114(1)	0.961(4)			
O1	2g	0	0	0.16	0.5	0.5			
O2	4i	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	4n	1/2	0.19	0	0.41	1.0			
Parámetros función de ajuste (Pseudo-Voigt con divergencia axial)									
U = 0.033600		V = -0.041740		W = 0.033014		X = 0.035581		Y = 0.000030	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 4.2		R _{wp} = 2.5		R _{exp} = 2.1		R _B = 2.0		R _F = 1.6	χ ² = 1.4

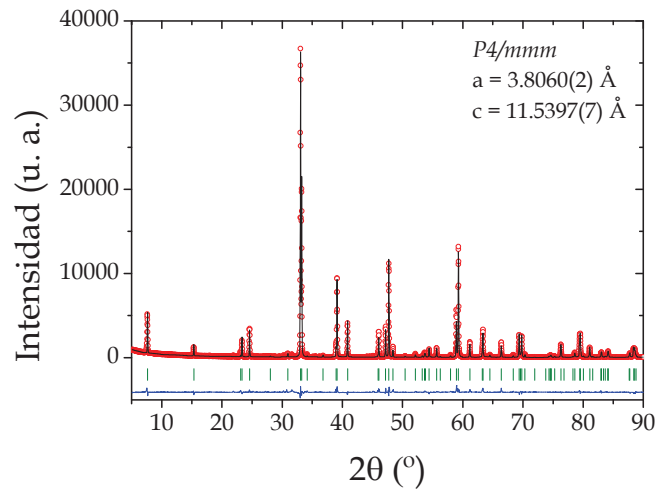


Figura AV.5. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 15 días. En rojo se muestra el difractograma experimental, en negro el calculado, en azul la diferencia entre los dos anteriores y en verde las posiciones de las reflexiones correspondientes al grupo espacial $P4/mmm$.

Tabla AV.5. Datos del refinamiento Rietveld de difracción de Rayos-X del $\text{Mo}_{0.3}\text{-1212}$ oxidado a 700 mV durante 15 días.

Mo _{0.3} Cu _{0.7} Sr ₂ TmCu ₂ O _y P4/mmm									
a = 3.8060(2) Å		b = 3.8060(2) Å		c = 11.5397(7) Å		V = 167.098(1) Å ³	α = β = γ = 90°		
Átomo	Posición	x	y	z	Ocup.	B (Å ²)			
Mo	1a	0	0	0	0.081(3)	0.878(2)			
Cu1	1a	0	0	0	0.169(3)	0.878(2)			
Sr	2h	1/2	1/2	0.19680(2)	0.488(1)	0.377(3)			
Tm	1d	1/2	1/2	1/2	0.496(3)	0.830(4)			
Cu2	2g	0	0	0.35522(3)	0.5017(2)	0.686 (6)			
O1	2g	0	0	0.16	0.5	0.5			
O2	4i	1/2	0	0.38	1	0.5			
O3	4n	1/2	0.19	0	0.41	1.0			
Parámetros función de ajuste (<i>Pseudo-Voigt</i> con divergencia axial)									
U = 0.041699		V = -0.050147		W = 0.060041		X = 0.031774		Y = 0.000019	
Parámetros de error del ajuste									
R _p = 4.2		R _{wp} = 3.0		R _{exp} = 2.7		R _B = 2.1		R _F = 1.8	χ ² = 1.2